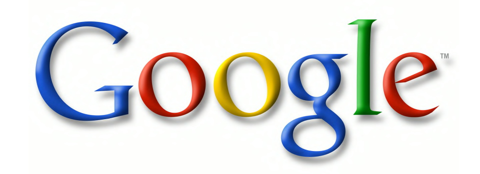
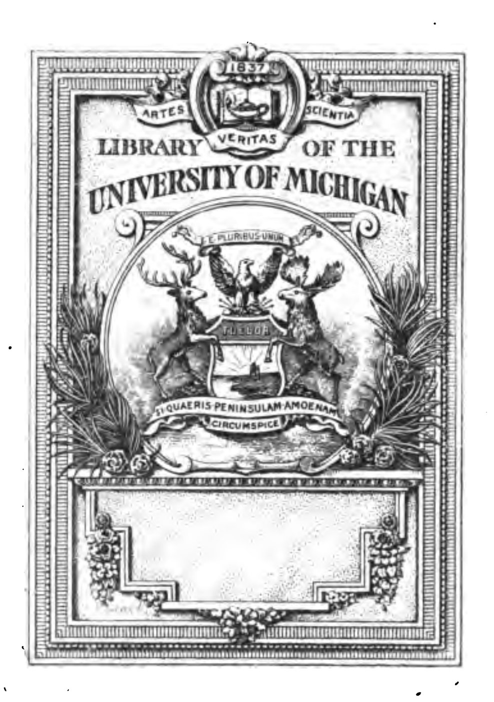



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1848.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME VINGT-TROISIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON,
Libraire des Sociétés savantes près le Ministère de l'Instruction publique,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1848.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LA POLARISATION CIRCULAIRE MAGNÉTIQUE;

PAR M. A. BERTIN,
Agrégé préparateur à l'École normale.

Depuis la découverte de M. Faraday, la polarisation circulaire magnétique a été l'objet de plusieurs travaux importants; mais cependant il reste encore quelques conditions du phénomène à discuter, quelques conséquences à vérifier, quelques points obscurs à éclaircir. C'est ce que j'ai cherché à faire, aidé puissamment en cela par la bienveillance de M. Pouillet et de M. Edm. Becquerel, qui ont bien voulu mettre à ma disposition les appareils dont ils s'étaient servis dans leurs recherches sur cette matière.

La manière de faire ces expériences est maintenant trop connue pour que je doive la décrire : je dirai seulement que tous les nombres rapportés dans ce Mémoire représentent la *rotation totale* produite dans le plan de polarisation par le changement de sens du courant. C'est cette rotation totale que j'ai toujours mesurée, parce qu'elle se présente immédiatement dans l'expérience, parce que, correspondant à un

phénomène plus intense, elle est par cela même mesurable avec plus d'exactitude; et, enfin, parce qu'elle est indépendante de la détermination, toujours fort incertaine, du zéro, c'est-à-dire de la position de l'analyseur pour laquelle la lumière était éteinte avant le passage du courant.

Comme on le voit, la mesure de la rotation résulte de la détermination de deux plans de polarisation, ou, si l'on veut, de deux teintes de passage : chacune de ces observations comportant une erreur de $\frac{1}{4}$ de degré, il faut admettre la possibilité d'une erreur de $\frac{1}{2}$ degré sur la rotation, qui d'ailleurs subit aussi l'influence des petites irrégularités de transmission du courant par le commutateur. Les variations qui affectent le courant lui-même pendant toute la durée d'une série d'expériences produiraient des différences bien autrement notables, dont il faut se garantir en ne comparant que des rotations observées à peu de distance, et, pour ainsi dire, l'une à la suite de l'autre.

On a dit que, pour le succès de ces expériences, il était indispensable que les verres essayés ne fussent pas trempés : mais heureusement il n'en est rien, sans quoi ces recherches seraient impossibles, puisque la plupart des verres sont trempés ou le deviennent bientôt. Quand un verre semblable est placé convenablement entre deux prismes de Nichol croisés, on voit apparaître dans ce verre une ou plusieurs lignes noires qui servent de points de repère. En visant sur une de ces lignes, qu'on peut presque toujours isoler dans le champ de la vision, on la voit disparaître quand le courant passe, et on la retrouve en tournant l'analyseur, absolument comme l'image noire des verres non trempés. Dans la lumière blanche, elle subit les mêmes variations de teintes que celle-ci, et il est toujours facile de déterminer l'azimut dans lequel elle offre la teinte de passage. Il est vrai que, par suite du mouvement du plan de polarisation, ce n'est pas la même raie noire que l'on retrouve ainsi, mais une autre un peu différente.

Mais la rotation n'est pas influencée par cette circonstance, car je me suis assuré qu'elle est indépendante de la raie noire sur laquelle on vise.

La plus heureuse modification qu'on ait faite à l'appareil primitif de M. Faraday, a été de faire passer le rayon de lumière, non pas seulement près de la ligne des pôles, mais par cette ligne même, en perçant l'électro-aimant dans cette direction. Cette condition est remplie dans l'électro-aimant de M. Edm. Becquerel par les armatures trouées qu'il place sur les deux pôles (1), et il faut lui attribuer la plus grande part de l'énergie de cet appareil. Le tableau suivant ne laisse aucun doute à cet égard :

Rotations observées avec l'électro-aimant de M. Becquerel.

SUBSTANCES PLACÉES ENTRE LES DEUX POLES.	AVEC les armatures.	SANS les armatures.
Flint très-dense, épaisseur 55,1 mm	21°.00'	4°.30'
Flint Faraday (*), épaisseur 48,3	25.6	6.30
Flint Faraday, épaisseur... 18,3	18.20	2.30
Eau distillée, épaisseur.... 130,0	5.30	3.00
Eau distillée, épaisseur.... 30,0	3.50	0.00

(*) Je dois ce flint à l'obligeance de M. Dumas.

La même condition se trouve encore mieux satisfaite dans les appareils Ruhmkorff (2), où les bobines elles-mêmes sont percées suivant leur axe. L'École normale possède un appareil semblable du poids de 54 kilogrammes, qui est aussi puissant que celui de M. Becquerel, quoiqu'il pèse près de trois fois moins.

Pour une même forme d'électro-aimant l'effet produit dépend de la masse. Ainsi, un appareil cinq fois plus petit

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVII, page 437.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVIII, page 318.

que le précédent produisait, dans les mêmes circonstances, des rotations deux fois plus faibles.

Les dimensions du fil ont aussi une certaine influence. En général, le fil doit être gros. Celui des appareils Ruhmkorff a $2^{mm},50$ de diamètre, et dans l'électro-aimant de M. Becquerel, le maximum d'effet s'obtient en doublant la section du fil conducteur. Quant à la masse de fil employée, les constructeurs ont aujourd'hui l'habitude d'enrouler autour du noyau en fer une épaisseur de fil égale au rayon de celui-ci, de sorte que le diamètre extérieur de la bobine est double de celui du cylindre intérieur.

Enfin, l'intensité du phénomène dépend encore du courant, ou plutôt du rapport qui existe entre les dimensions de l'électro-aimant et l'énergie de la pile qui l'excite; de telle sorte qu'un appareil très-puissant peut paraître très-faible quand il n'est pas mis en activité par une pile suffisante. Pour un même appareil, l'intensité des effets produits augmente avec l'intensité du courant; quant à celle-ci, elle croît avec le nombre des éléments de la pile, mais elle est bien loin de lui être proportionnelle. De plus, quand le courant a une certaine énergie, il est plus avantageux d'augmenter la *quantité* de l'électricité que la *tension,* c'est-à-dire qu'il vaut mieux alors augmenter la surface que le nombre des éléments de la pile. Il y a donc lieu à chercher quelle est, pour une pile donnée, la disposition qui produit le maximum d'effet. C'est ainsi que, pouvant employer 80 éléments Bunsen, j'ai trouvé que la meilleure disposition à leur donner pour exciter le grand appareil Ruhmkorff, était de réunir par les pôles de même nom quatre piles de 20 éléments. Les résultats que je viens d'énoncer découlent du tableau suivant, qui renferme les rotations observées dans un flint Faraday de 39 millimètres, placé entre les deux pôles de l'appareil Ruhmkorff.

NOMBRE D'ÉLÉMENTS.	TENSION de la pile.	SURFACE de la pile.	ROTATIONS observées.
80	80	1	23°.30'
80	40		25.20
80	20	4	26.30
40	40	1	20.30
40	20	2	22.30
40	10	4	18.30
20	20	1	17.30
20	10	2	16.40
20	5	4	13.00
10	10	1	14.30
5	5	1	10.00
1 élément de choix	1	1	9.30

C'est à l'aide de l'appareil précédent que j'ai pu projeter l'expérience de manière à la rendre visible dans un cours public. Cette projection ne présente d'autres difficultés que celles qui résultent de l'exiguïté du faisceau de lumière qui traverse l'électro-aimant. J'ai donc enlevé les diaphragmes placés aux extrémités des bobines, et j'ai pu alors opérer avec un faisceau lumineux de 2 centimètres de diamètre. Ce faisceau émanait de la lampe à projection de M. Soleil, placée en avant de l'une des bobines. Il traversait successivement un polariseur formé d'une large pile de glaces, un flint Faraday de 48 millimètres, placé entre les deux bobines et en contact avec elles, un analyseur formé d'un gros prisme biréfringent, et enfin une lentille convergente qui le projetait sur un écran. L'une des deux images du prisme ayant été éteinte pendant que le courant passait dans un certain sens, on la voyait reparaître dès qu'on changeait le sens du courant, et on l'éteignait de nouveau, ou plutôt on l'amenait à la teinte de passage par une rotation convenable de l'analyseur. Mais l'expérience est bien plus éclatante quand on emploie la plaque de quartz à deux rotations de M. Soleil, qui se place derrière le polariseur. La

lentille projette alors sur l'écran deux images de teintes complémentaires, dont les deux moitiés, amenées d'abord à l'égalité de teintes par l'analyseur, changent en sens contraire dès qu'on intervertit le courant. On revient ensuite à l'uniformité de la teinte dans chaque image, en tournant l'analyseur d'une certaine quantité. Cette expérience est précisément la projection de celle de M. Pouillet (1).

Le *sens de la rotation* imprimée au plan de polarisation a été parfaitement reconnu par M. Faraday, et il est possible de le déterminer d'une manière simple. La *rotation est de même sens que le courant qui produit l'aimantation*, ou bien encore elle est de même sens que le courant qui, suivant Ampère, s'établirait sous l'action de l'électro-aimant, dans un morceau de fer doux mis à la place de la substance essayée.

Il n'est peut-être pas sans intérêt de rapprocher cette loi générale de la théorie que Fresnel a donnée de la polarisation rotatoire. Après avoir démontré qu'un rayon de lumière polarisé rectilignement peut se décomposer en deux autres polarisés circulairement en sens contraire, et réciproquement, il lui a suffi de supposer que le quartz perpendiculaire à l'axe a la propriété de laisser passer, avec des vitesses inégales, les rayons polarisés circulairement dans un sens ou dans l'autre, et toutes les propriétés rotatoires du quartz ont découlé de cette simple supposition. De même aussi, admettons que la présence de l'électro-aimant ou d'un courant circulaire, ce qui est la même chose, communique aux corps transparents la propriété de laisser passer plus facilement les rayons polarisés circulairement, dont la molécule lumineuse tourne dans le même sens que le courant, et la loi générale que j'ai exposée sera une conséquence de cette simple hypothèse.

Pour se convaincre de l'exactitude de cette loi, il suffit

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 135.

d'observer, comme je l'ai fait, le sens de la rotation dans toutes les positions du verre, ou, en général, de la substance transparente par rapport au courant.

1°. *Si le verre est placé entre les deux pôles de l'électro-aimant*, il peut se présenter deux cas :

Ou bien ces deux pôles sont directement opposés au verre, comme cela arrive dans les appareils Ruhmkorff, et alors il n'y a pas à hésiter sur le sens du courant. Par exemple, en regardant le verre par la face qui touche le pôle austral, on voit qu'il est soumis à un courant tournant de gauche à droite, et la rotation observée est, en effet, dans ce sens : elle change de sens avec le courant.

Ou bien les deux branches de l'électro-aimant, au lieu d'être dans l'axe du verre, lui sont perpendiculaires, comme cela arrive dans les électro-aimants en fer à cheval, et alors les courants sont obliques par rapport au verre, ou parallèles à son axe; mais l'effet doit toujours être le même que tout à l'heure, car un morceau de fer doux mis à la place du verre prendrait les mêmes pôles dans les deux cas. Seulement l'intensité sera beaucoup moindre, et, pour l'augmenter, il faudra rapprocher les axes polaires de celui du verre : c'est l'effet que produisent les armatures de M. Becquerel.

2°. *Dans une bobine électro-magnétique droite traversée suivant son axe par le rayon de lumière*, le courant est de même sens dans toute la longueur; par conséquent, la rotation observée doit être de même sens, soit qu'on place le verre en avant, soit qu'on le place en arrière; et si l'on regarde la bobine par le pôle austral, on doit observer une rotation à gauche. Elle se ferait à droite si l'on regardait la bobine par l'autre pôle, ou si, ce qui revient au même, sans changer la position de l'œil, on changeait le courant.

Il résulte de là que, dans un appareil formé par deux

bobines semblables, le sens de la rotation doit être le même quand le flint est entre les deux bobines que lorsqu'il est aux extrémités, de sorte que, dans toute la longueur d'une file de bobines ainsi disposées, le sens de la rotation ne doit pas changer.

Si donc on place plusieurs verres dans les intervalles qui séparent ces bobines, les rotations produites par tous ces verres s'ajouteront, et l'on aura ainsi le moyen de multiplier indéfiniment l'action d'une substance, et, par conséquent, de rendre cette action visible, quelque faible qu'elle soit.

L'expérience confirme toutes ces prévisions. C'est ce que j'ai constaté à l'aide de deux systèmes de bobines droites. Les unes, au nombre de deux, ont 28 centimètres de longueur, et renferment un noyau en fer de 8 centimètres de diamètre; en contact toutes deux avec le flint Faraday de 48 millimètres, elles produisent une rotation de 9 degrés. Les autres, au nombre de quatre, ont 10 centimètres de longueur, et renferment un cylindre de 3 centimètres de diamètre, percé également suivant l'axe; elles sont centrées à la suite l'une de l'autre dans une gouttière en bois (1). Cette file de bobines, en y comprenant les extrémités, offre cinq intervalles dans lesquels on peut placer les substances à soumettre au magnétisme. Voici quelques expériences faites avec cet appareil :

1°. *Expérience faite avec cinq cuves de sulfure de carbone de 1 centimètre d'épaisseur.*

	Rotations.
Avec cinq cuves placées dans les cinq intervalles......	8°. 5′
On enlève les deux cuves extrêmes..................	6.25
On ne laisse que la cuve moyenne..................	2.00
Les cinq cuves en contact entre deux bobines doubles..	4.00

(1) Cet appareil m'a été prêté par M. Pouillet.

2°. *Expérience sur l'eau.*

	Rotations.
Une cuve étant placée entre les bobines 1 et 2.......	0°.55'
On en ajoute une deuxième entre les bobines 2 et 3..	1.40
On en ajoute une troisième entre les bobines 3 et 4..	2.30
On met les trois cuves entre deux bobines doubles....	1.20

3°. *Expérience sur les flints.*

Un flint très-dense, de 55 millimètres, entre deux bobines, donne....	5.00
Le flint Faraday, de 48 millimètres, donne...........	6.10
Les deux flints placés dans deux intervalles différents..	11.10
Les deux flints en contact entre deux bobines doubles..	9.30

La dernière expérience de chaque série fait bien voir que l'augmentation que l'on observe dans la rotation tient, non pas à l'augmentation d'épaisseur du corps magnétisé, mais à la répartition de ses différentes couches dans les intervalles des bobines. Je n'ai pas besoin de dire que, pendant qu'on expérimentait en employant successivement tous ces intervalles, les bobines restaient rigoureusement à la même place, et conservaient, par conséquent, exactement leur magnétisme.

3°. *Dans une bobine perpendiculaire au rayon polarisé,* comme par exemple dans une bobine verticale recevant sur sa base supérieure le verre traversé par la lumière : si l'on fait tourner celui-ci autour du pôle, en le mettant successivement sur tous les rayons de la bobine, on trouve une rotation de même sens en le regardant toujours par la même face, par exemple par celle qui est tournée vers le pôle; et cette rotation se fait à droite, si le pôle est austral, à gauche s'il est boréal. La rotation change encore de sens quand on regarde le verre par la face opposée.

Il résulte de là que, si le prisme analyseur ne changeant

pas de place, on regarde le verre placé dans deux positions symétriques par rapport au pôle, on observera des rotations de sens contraires. Par conséquent, si en employant l'électro-aimant en fer à cheval, on regarde à travers le flint placé toujours sur la ligne des pôles, mais successivement aux extrémités, puis au milieu, on doit observer, comme l'a vu M. Pouillet, des rotations de même sens en dehors des pôles, mais une rotation de sens contraire au milieu.

Ces positions où l'on observe des changements de sens dans la rotation sont séparées par d'autres où l'effet est nul : ce sont précisément les pôles. Mais on a vu que, dans ce cas, on observait une rotation en regardant dans l'axe du courant ou de l'aimant supposé percé dans cette direction.

Voulant m'assurer que dans l'électro-aimant de M. Becquerel, dont l'axe est plein, la rotation sur le pôle avait lieu de la même manière que dans les bobines creuses où je l'avais observée, j'ai cherché à recevoir le rayon dans l'axe de la bobine, en m'aidant de la réflexion. Pour cela, j'ai disposé sur le pôle l'appareil de Noremberg. Le miroir étamé horizontal étant placé directement sur la tranche de l'électro-aimant, je recevais sur la glace oblique la lumière des nuées. Cette lumière est, comme on sait, réfléchie une première fois de haut en bas sur cette glace, puis une seconde fois sur la glace horizontale, qui la renvoie verticalement de bas en haut sur l'analyseur. Seulement, comme elle est très-imparfaitement polarisée, il est difficile de déterminer le plan de polarisation, et, par conséquent, la rotation qu'il pourrait éprouver. Mais la chose devient facile en posant sur le support à cristaux la plaque à deux rotations de M. Soleil. La position du plan de polarisation est alors déterminée par celle de l'analyseur, qui donne l'égalité de teintes dans les deux moitiés de la plaque. Cela posé, mettons sur la glace horizontale le flint Faraday :

tant que le courant ne passera pas, nous n'observerons aucun changement, si ce n'est celui qui provient d'une légère trempe du verre; mais aussitôt que le courant passera, nous verrons la plaque à deux rotations changer de teintes d'une manière extrêmement brillante; et pour rétablir l'identité, il faudra tourner l'analyseur de 10 degrés si le flint a 18 millimètres d'épaisseur; de 21 degrés s'il en a 48. Quant au sens de la rotation, il a lieu de droite à gauche si le pôle est austral, et de gauche à droite dans le cas contraire.

Cette méthode permet d'observer l'action d'une bobine électromagnétique parallèlement à son axe, dans une direction autre que cet axe, et les résultats qu'on obtient ainsi méritent d'être remarqués.

Représentons-nous bien la tranche horizontale de l'électro-aimant de M. Becquerel : elle se compose de deux cercles égaux correspondant aux deux branches verticales, pas tout à fait tangents, mais à 1 centimètre seulement de distance, et ayant 23 centimètres de diamètre. Chacun de ces cercles est lui-même formé par un cercle intérieur de 11 centimètres, qui est la section du noyau en fer, entouré d'un anneau en cuivre de 6 centimètres de largeur, appartenant à la bobine proprement dite. Si nous promenons le flint sur la ligne des centres pendant que l'électro-aimant est en activité, voici ce que nous observerons. Au milieu même, à égale distance des centres, la rotation sera nulle; elle augmentera jusqu'au contact du fer, où elle sera de 9 degrés; puis tout à côté, sur le noyau en fer, elle montera subitement à 21 degrés. Elle restera à peu près constante dans toute l'étendue de ce cercle, si ce n'est qu'au centre, elle sera un peu peu plus petite; puis au delà de ce cercle, elle décroîtra, mais moins rapidement qu'elle n'a crû d'abord, étant de 13 degrés à la partie intérieure de l'anneau de cuivre, de 7 degrés à la circonférence, de 3 degrés à 1 centimètre, distance qui correspond

à la position initiale du milieu; enfin, elle sera encore sensible à plus de 1 décimètre.

De plus, dans tout ce trajet, la rotation n'aura pas changé de sens; elle aura toujours eu lieu de droite à gauche si le pôle était austral, et de gauche à droite s'il était boréal. Ces phénomènes présentent de l'intérêt si on les rapproche des phénomènes directement opposés qu'on observe dans la direction de la ligne des pôles : de telle sorte que, pour une même position du flint, la rotation peut être droite ou gauche, nulle ou très-intense, suivant qu'on le regarde parallèlement ou perpendiculairement au courant. Est-il nécessaire d'ajouter que, dans tous les cas, le sens de la rotation est toujours déterminé par la loi générale que j'ai posée en commençant.

Ce qui frappe tout d'abord quand on emploie l'appareil de Noremberg, comme je viens de le dire, c'est la grande intensité de l'action qu'on observe sur le pôle. Elle tient à deux causes : il faut en attribuer une partie à ce que le courant agit dans la direction même du rayon lumineux, au lieu de lui être oblique; mais cela tient surtout à la réflexion du rayon, qui est ainsi forcé de traverser deux fois la substance magnétisée. Ce double passage à travers le quartz aurait pour effet de faire disparaître son pouvoir rotatoire naturel, en produisant deux rotations égales et de sens contraire, parce que la rotation du quartz est indépendante du sens dans lequel on le regarde : aussi cette méthode est-elle excellente pour constater la polarisation circulaire magnétique dans le quartz, puisqu'il faut commencer par annuler, dans cette substance, la polarisation atomique, ainsi que l'a remarqué M. Becquerel. Dans le flint magnétisé, au contraire, pendant le double passage de la lumière à travers son épaisseur, le courant agit pour produire deux rotations de même sens, et, par conséquent, l'effet se trouve doublé. Je m'en suis assuré en faisant deux expériences : la première, suivant la méthode ordinaire, en regardant di-

rectement à travers le flint, et la seconde en le faisant traverser deux fois par le rayon de lumière, à l'aide de l'appareil de Noremberg. La rotation a toujours été deux fois plus grande dans le second cas que dans le premier. Cette influence de la réflexion sur l'intensité du pouvoir rotatoire magnétique avait déjà été constatée d'une autre manière par M. Faraday (1).

Le changement de la rotation avec le sens dans lequel on l'observe établit entre le flint magnétisé et le quartz une différence rendue encore plus sensible par les expériences que je viens de citer. C'est, du reste, à peu près la seule. La dispersion des plans de polarisation des différentes couleurs est la même dans les deux corps. Voici comment je l'ai constatée.

Le flint étant placé entre les deux pôles de l'électro-aimant dans les conditions les plus favorables pour avoir une grande rotation (29 degrés), j'ai compensé cette rotation par l'effet contraire d'une lame de quartz d'épaisseur convenable, condition très-facile à obtenir avec le compensateur de M. Soleil. Le système était alors parfaitement neutre, et il devait rester tel dans toutes les positions de l'analyseur, si le quartz et le flint magnétisé agissaient de la même manière sur la lumière : c'est, en effet, ce que j'ai observé avec tous les flints que j'ai essayés.

Examinons maintenant les diverses circonstances qui font varier la *grandeur de la rotation*.

Il faut placer au premier rang la nature des corps. Les différences sont considérables dans les diverses espèces de verres; elles sont moins sensibles dans les liquides, et même, suivant quelques physiciens, toutes les dissolutions auraient le même pouvoir rotatoire. Aussi M. Faraday (n° 40 de son Mémoire) regarde-t-il comme probable que, dans les dissolutions aqueuses, la substance rotative est

(1) Journal *l'Institut*, tome XV, page 103.

l'eau, et non l'autre substance. Mais on abandonnera bientôt cette opinion, si l'on remarque d'abord que les liquides les plus énergiques sont précisément les liquides anhydres, et, en second lieu, que parmi les corps dissous il en est qui augmentent le pouvoir rotatoire de l'eau, et d'autres qui le diminuent. D'ailleurs, en augmentant dans une même dissolution la proportion de l'eau, on voit peu à peu le pouvoir rotatoire se rapprocher de celui de ce liquide pur, preuve évidente de l'influence du corps dissous. Les dissolutions alcooliques conduisent au même résultat.

Voici quelques-unes des nombreuses expériences que j'ai faites sur ce sujet. La concentration représentée par 1 est celle de la dissolution la plus saturée; je représente par $\frac{1}{2}$ le degré de concentration de la même dissolution étendue d'eau, et ainsi de suite.

1°. *Rotations produites par quelques liquides anhydres.*

Noms des liquides.	Épaisseur.	Rotations.	Rotation de l'eau.
	cent.	° ′	° ′
Bichlorure d'étain.........	1	7.30	2.20
Sulfure de carbone.........	1	7. 0	2.20
Id.................	8	14. 5	4.30
Protochlorure de phosphore.	1	5. 0	2.20

2°. *Rotations produites par quelques dissolutions aqueuses.*

Noms des liquides.	Concentration.	Épaisseur.	Rotations.
		cent.	° ′
Chlorure de calcium ...	1	13	6.20
Id.............	$\frac{1}{2}$	»	4.55
Id.............	$\frac{1}{4}$	»	4.40
Id.............	$\frac{1}{8}$	»	4. 0
Eau.................	»	»	3.40
Chlorure de magnésium.	1	»	6. 5
Id.............	$\frac{1}{2}$	»	5.30
Id.............	$\frac{1}{8}$	»	4. 5
Eau.................	»	»	3.30

Noms des liquides.	Concentration.	Épaisseur.	Rotations.
		cent.	° ′
Chlorure de zinc.......	»	8	10.00
Eau..............	»	»	4.30
Chlorure de strontium..	»	»	5.30
Eau	»	»	4.15
Nitrate d'ammoniaque..	»	13	3.45
Eau.	»	»	4.55
Sulfate de fer.........	»	»	4.20
Eau...............	»	»	6. 0

3°. *Rotations produites par les dissolutions alcooliques.*

Chlorure de magnésium....	»	13	3.20
Chlorure de strontium...	»	»	3.50
Alcool ordinaire à 36°...	»	»	3. 0
Eau distillée..........	»	»	4.15

On a dû remarquer le pouvoir rotatoire du sulfure de carbone : il est trois fois plus grand que celui de l'eau, et seulement deux fois moindre que celui du flint Faraday. Ce liquide est donc précieux, parce qu'il peut remplacer la plupart des verres rares que l'on recherche pour ces sortes d'expériences.

Dans une même substance, la rotation varie d'intensité avec l'épaisseur; mais la loi qui régit cette variation a été différemment énoncée par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de cette question. Les uns ont dit que la rotation était proportionnelle à l'épaisseur; d'autres, qu'elle était indépendante de l'épaisseur; d'autres, enfin, qu'elle croissait avec l'épaisseur jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle elle diminuait et finissait par se réduire à zéro. Il est facile de voir ce qu'il y a de vrai et de faux dans toutes ces assertions.

D'abord il est clair que si nous considérons l'action d'un seul pôle sur une substance de longueur indéfinie, cette action variable avec la distance ira en décroissant de la première couche à la seconde, de la seconde à la troisième,

jusqu'à une certaine distance, à partir de laquelle elle sera nulle; de sorte que les couches plus éloignées ne recevront plus l'action du magnétisme. Les actions sur toutes les couches successives s'ajoutant, on voit que si l'on soumet à l'influence d'un seul pôle des épaisseurs croissantes d'un même corps, la rotation augmentera avec l'épaisseur jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle elle restera constante, une augmentation d'épaisseur n'apportant que des couches qui ne sont plus influencées.

Il est clair encore que si la substance est soumise à l'action au contact de deux pôles égaux de force bien constante, les effets ne feront que se doubler, et que, par conséquent, la loi sera encore la même.

Mais, en interposant entre les pôles des épaisseurs de plus en plus grandes, on est forcé de les éloigner, et cet éloignement diminue un peu leur intensité en diminuant l'influence qu'ils exercent l'un sur l'autre. Alors il peut se présenter trois cas : ou bien cette diminution d'intensité compensera l'effet produit par l'augmentation d'épaisseur; ou bien elle aura une influence plus faible; ou bien, enfin, elle sera prépondérante.

Dans le premier cas, la rotation sera indépendante de l'épaisseur; dans le second, elle croîtra avec l'épaisseur jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle elle restera constante; et, enfin, dans la troisième hypothèse, elle atteindrait un maximum, à partir duquel elle décroîtrait, *mais sans pouvoir revenir à zéro*, les deux pôles produisant toujours des actions qui s'ajoutent nécessairement, de telle sorte que la limite de la rotation serait le double de l'effet produit par un seul pôle.

On peut voir, par le tableau suivant, que les deux premiers cas peuvent se présenter avec l'électro-aimant de M. Edm. Becquerel, où la variation des pôles des armatures doit être considérable :

Substances essayées.	Épaisseur.	Rotations.
	mm	° ′
Flint Faraday......	18,3	18.20
»	48,3	25. 5
Flint très-dense....	55,1	22.30
»	110,3	23.30
Eau distillée.......	10,0	2. 0
»	20,0	3.30
»	30,0	4.20
»	80,0	4.30
»	130,0	5. 0
»	155,0	5. 0

Si, au lieu d'amener toujours les pôles au contact de la substance magnétisée, on les laisse à la même distance, en interposant entre eux des épaisseurs de plus en plus grandes, on voit que la rotation augmentera d'une manière continue jusqu'à ce que l'épaisseur soit égale à la distance des pôles. De plus, si ces pôles sont assez éloignés des diverses couches du corps pour que les variations de distance de celles-ci ne produisent pas de variations sensibles dans leurs rotations, l'action sera égale sur toutes, et la rotation observée sera proportionnelle à l'épaisseur du corps. C'est, en effet, la loi qu'a trouvée M. Faraday en employant des électro-aimants en fer à cheval non munis d'armatures.

La loi des variations avec l'épaisseur est évidemment liée à celle des variations avec la distance; mais celle-ci n'est pas mieux connue que la première. C'est donc à la recherche simultanée de ces deux lois que j'ai dû m'appliquer, et je l'ai fait dès que j'ai eu à ma disposition le grand appareil Ruhmkorff, dont j'ai déjà parlé.

Loi de l'épaisseur et de la distance.

L'action des deux bobines de l'appareil n'étant pas autre chose que la somme des rotations produites par chacune d'elles, j'ai dû d'abord, pour simplifier le problème, étu-

dier l'action d'une seule bobine sur un corps d'épaisseur connue, placé sur l'axe à une distance déterminée.

Action d'un seul pôle. — L'une des bobines étant enlevée, je mettais le flint sur lequel je voulais opérer en contact avec la bobine restante, puis je l'éloignais d'une certaine quantité, que j'appréciais par la marche de son support sur une règle divisée. Or, *en faisant croître les distances du flint à la bobine en progression arithmétique, les rotations du plan de polarisation décroissent en progression géométrique.* Pour le prouver, je rapporterai seulement trois séries d'expériences, dans lesquelles j'ai fait varier les distances d'abord de 1 millimètre, puis de 5 millimètres, et enfin de 10 millimètres. Les rapports des rotations successives sont :

Dans le premier cas..... 0,97587 = r,
Dans le deuxième cas.... 0,88504 = r^5,
Dans le troisième cas..... 0,78233 = r^{10}.

1°. *Expériences sur le flint Faraday, épaisseur* 38^{mm},9.

DISTANCE du flint à la bobine. x.	ROTATION observée. y.	RAPPORT des rotations. $\frac{y'}{y}$.	ROTATION CALCULÉE. $y_1' = y.0,97587$.	DIFFÉRENCES. $y_1' - y'$.
	° ′		° ′	
0	11.12	"	0.00	"
1	11.00	0,9821	10.56	− 4′
2	10.25	0,9470	10.44	+ 19
3	10. 7	0,9712	9.57	− 10
4	9.50	0,9719	9.51	+ 1
5	9.30	0,9661	9.35	+ 5
6	9.20	0,9824	9.16	− 4
7	8.47	0,9417	9. 4	− 17
8	8.35	0,9772	8.34	− 1
9	8.20	0,9709	8.22	+ 2
10	7.55	0,9508	8. 6	+ 11
0	9.50	"	"	"

2°. *Expériences sur le flint Faraday, épaisseur* 38^{mm},9.

DISTANCE du flint à la bobine. x.	ROTATION observée. y.	RAPPORT des rotations. $\frac{y'}{y}$.	ROTATION CALCULÉE. $y_1' = y.0,88504$	DIFFÉRENCES. $y_1' - y'$.
	° ′		° ′	
0	12.30	"	0.00	"
5	11.10	0,8934	11. 4	— 6′
10	9.35	0,8582	9.54	+ 19
15	8.30	0,8870	8.30	"
20	7.25	0,8726	8.31	+ 6
25	6.35	0,8876	6.33	— 2
30	5.45	0,8735	5.50	+ 5
35	5. 5	0,8840	5. 5	"
40	4.35	0,9016	4.31	— 4
45	4.00	0,8728	4. 4	+ 4
50	3.35	0,8957	3.32	— 3

3°. *Expériences sur un flint Matthiessen, épaisseur 44 millimètres.*

DISTANCE du flint à la bobine. x.	ROTATION observée. y.	RAPPORT des rotations. $\frac{y'}{y}$.	ROTATION CALCULÉE. $y_1' = y.0,78233$.	DIFFÉRENCES. $y_1' - y'$.
	° ′		° ′	
0	7.40	"	0.00	"
10	6.20	0,8261	6. 1	— 19′
20	5.00	0,7895	4.56	— 4
30	3.40	0,7333	3.53	+ 14
40	2.50	0,7727	2.53	+ 3

Nous pouvons représenter cette loi par une formule très-simple. En représentant par A la rotation produite par le flint en contact avec la bobine, si Ar est la rotation produite par ce même flint à la distance de 1 millimètre, l'action de la bobine à une distance x millimètres sera

$$y = Ar^x.$$

Cette formule se vérifiant pour toutes les épaisseurs, il en faut conclure qu'elle représente l'action élémentaire d'un pôle sur une couche quelconque, par exemple sur

une couche de 1 millimètre. Elle pourra donc nous conduire à la loi qui lie la rotation à l'épaisseur, si toutefois chacune des différentes tranches d'un corps est impressionnée comme si elle était seule. Pour m'en assurer, j'ai mis deux flints en contact entre les deux pôles dans des positions déterminées, et j'ai observé les rotations produites par l'ensemble des deux flints et par chacun d'eux pris isolément dans la position qu'il occupait d'abord. On peut voir, par les expériences suivantes, que la première rotation est toujours la somme des deux autres.

FLINTS JUXTAPOSÉS.	ROTATIONS PRODUITES par les flints isolés.	par la somme des flints.	DIFFÉRENCES entre le 3e nombre et la somme des deux premiers.
Flint Faraday de.. 18,3.......	8°.10′	25°.10′	— 5′
Flint Faraday de.. 38,9.......	17. 5		
Flint Faraday de.. 38,9.......	12.12	26.10	— 14
Flint Faraday de.. 48,3.......	14.12		
Flint Faraday de.. 38,9.......	12.32	24.10	+ 18
Flint Matthiessen de 44,0	11.20		
Flint Faraday de . 38,9.......	12.15	19.32	+ 12
Flint commun de.. 43,5.......	7. 5		
(*Expérience sur un seul pôle.*)			
Flint Faraday de.. 18,3......	5.35	12.55	+ 10
Flint Faraday de.. 38,9.......	7.10		

Ainsi, l'action d'un pôle sur une tranche quelconque d'un corps dépend uniquement de la distance de cette tranche au pôle, et elle en dépend suivant une loi connue. Si donc, dans une épaisseur de e millimètres, nous considérons e tranches de 1 millimètre, et si nous représentons par c la rotation que produirait chacune de ces tranches si elle était en contact avec le pôle, la rotation produite au contact par l'épaisseur e sera la somme des termes d'une progression géométrique dont le premier terme est c,

la raison r, et le nombre des termes c; c'est-à-dire que nous aurons

$$A = c\,\frac{1-r^{e}}{1-r},$$

d'où

$$y = c\left(\frac{1-r^{e}}{1-r}\right)r^{x}.$$

Telle est la formule qui représente l'action générale d'un seul pôle. Nous pouvons la vérifier en comparant les rotations observées à la même distance x par deux épaisseurs e et e' d'un même flint; car, en appelant y et y' les deux rotations observées, il est clair que nous devons avoir

$$\frac{y'}{y} = \frac{1-r^{e'}}{1-r^{e'}},$$

et nous pouvons comparer ce rapport avec celui qui est donné par l'expérience. Cette comparaison confirme l'exactitude de la formule, comme on peut le voir par le tableau suivant :

NOMS DES FLINTS.	DISTANCE. x.	ÉPAISSEUR. e.	ROTATION. y.	RAPPORT des rotations. $\frac{y'}{y}$.	RAPPORT calculé. $\frac{1-r^{e'}}{1-r^{e}}$.	ROTATION calculée. y_1.	DIFFÉRENCES. $y_1 - y$.
Flint Faraday....	0	48,3	9°55'	1,951	1,916	9°51'	− 4'
	"	18,3	5. 5	1	1	5. 9	+ 4
Flint Faraday....	0	18,3	4.47	1	1	4.54	− 7
	"	48,3	8.50	1,847	1,916	9.23	+ 33
	"	38,9	8.10	1,704	1,697	8.19	+ 9
	"	57,2	10.30	2,195	2,082	10.12	− 18
	"	87,2	11.50	2,474	2,438	11.57	+ 7
Flint Faraday....	13,3	18,3	3 25	1	1	3.19	− 6
	"	48,3	6.10	1,823	1,916	6.16	+ 6
	"	38,9	6.00	1,756	1,697	5.36	− 24
	"	57,2	7.20	2,146	2,082	6.52	− 28
	"	87,2	8.10	2,390	2,438	8.24	+ 14
Flint Matthiessen	0	44,0	7.57	2,695	2,374	7.40	− 17
	"	13,3	2.57	1	1	3.14	+ 17
Flint Matthiessen	0	44,0	7. 0	2,540	2,374	6.51	− 9
	"	13,3	2.45	1	1	2.54	+ 9
Flint commun...	0	43,3	4.25	2,210	2,190	4.24	− 1
	"	14,5	2. 0	1	1	2. 1	+ 1

Action des deux pôles de l'appareil. — La formule

$$y = Ar^x,$$

qui représente l'action d'une seule bobine, va nous donner aussi celle de deux bobines électromagnétiques opposées par les pôles de nom contraire, comme sont celles de notre appareil. Si, en effet, ces deux bobines sont à une distance d, le flint d'épaisseur e, placé à une distance x de la première, sera à la distance $d - e - x$ de la seconde, et comme les deux actions s'ajoutent, nous aurons pour la rotation totale,

$$z = c\left(\frac{1 - r^e}{1 - r}\right)(r^x + r^{d-e-x}).$$

La forme même de cette expression nous apprend que, si nous faisons varier seulement la distance x, *en prenant trois rotations consécutives* z, z', z'' *observées dans un même flint placé successivement à des distances* x, $x + \alpha$, $x + 2\alpha$, *la somme des deux rotations extrêmes sera à la rotation intermédiaire dans un rapport constant égal à* $r^\alpha + r^{-\alpha}$, c'est-à-dire que

$$\frac{z + z''}{z'} = r^\alpha + r^{-\alpha}.$$

L'expérience confirme cette conclusion, comme on peut le voir par les tableaux suivants :

DISTANCE. x.	ROTATION. s.	RAPPORT. $\frac{s+s''}{s'}$.	ROTATION CALCULÉE. $s_1' = \frac{s+s''}{2,06}$.	DIFFÉRENCES. $s_1' - s'$.
1°. *Expérience sur le sulfure de carbone,* $e = 41,1$ $d = 77$.				
5	6°.00'	"	6°.00'	0'
15	5.00	2,08	5. 3	+ 3
25	4.25	2,08	4.27	+ 2
35	4.10	2,02	4. 7	− 3
45	4. 5	2,07	4. 7	+ 2
55	4.20	2,06	4.19	− 1
65	4.50	2,03	4.46	− 4
75	5.30	Moy. 2,06	"	"
2°. *Expérience sur le flint Faraday,* $e = 48,3$ $d = 125$.				
0	9°.40'	"	9°.40'	0'
10	8.25	2,04	8.22	− 3
20	7.35	2,02	7.36	+ 1
30	6.45	2,06	6.47	+ 2
40	6.25	2,06	6.26	+ 1
50	6.30	2,14	6.45	+ 15
60	7.30	Moy. 2,06	7.15	
50			6.39	
40	6.25		6.25	0
30			6.28	
20	6.55		6.55	0
10			7.38	
0	8.50		8.39	− 11

Les rotations comparées étant ici plus considérables, j'ai cru devoir tirer la valeur de r de l'équation

$$r^{10} + r^{-10} = 2,06,$$

d'où

$$r = 0,97587.$$

C'est avec cette valeur de r qu'ont été calculés tous les nombres comparés aux expériences dans les divers tableaux.

La formule générale nous donne encore une autre série de vérifications. Si nous y faisons varier seulement l'épais-

seur du flint en le mettant en contact avec l'une des bobines, nous aurons, pour le rapport de deux rotations z et z' produites par deux épaisseurs e et e',

$$\frac{z'}{z} = \left(\frac{1 - r^{e'}}{1 - r^{e}}\right)\left(\frac{1 + \frac{r^d}{r^{e'}}}{1 + \frac{r^d}{r^{e}}}\right).$$

On trouve dans le tableau suivant la comparaison des rapports calculés de cette manière avec ceux que donne l'expérience :

NOMS DES FLINTS.	ÉCARTEMENT. d.	ÉPAISSEUR. e.	ROTATION. z.	RAPPORT. $\frac{z'}{z}$	RAPPORT calculé.	ROTATION calculée. z_1.	DIFFÉRENCES. $z_1 - z$.
Flint Faraday ..	48,3	48,3	22°12'	2,537	2,587	22°19'	+ 7'
	"	18,3	8.45	1	1	8.38	− 7
"	48,3	48,3	21.45	2,534	2,587	21 57	+ 12
	"	18,3	8.35	1	1	8.23	− 12
"	57,2	57,2	25.10	3,073	3,014	25.19	+ 9
	"	38,9	17. 5	2,086	2,002	16.49	− 16
	"	18,3	8.10	1	1	8.24	+ 14
"	73,0	48,3	12.45	2,390	2,350	12.40	− 5
	"	18,3	5.20	1	1	5.25	+ 5
"	77,0	48,3	12.45	2,250	2,314	12.52	+ 7
	"	18,3	5.40	1	1	5.33	− 7
"	87,2	87,2	26.10	2,147	2,197	26. 8	− 2
	"	48,3	14.12	1,164	1,204	14.20	+ 8
	"	38,9	12.12	1	1	11.56	− 16
"	110,3	48,3	11.20	2,261	2,113	11.10	− 10
	"	18,3	5. 5	1	1	5.15	+ 10
Flint Matthiessen	44,0	44,0	17.30	3,365	3,226	17.18	− 12
	"	13,3	5.12	1	1	5.24	+ 12
"	48,3	44,0	16.20	3,322	3,165	16. 8	− 12
	"	13,3	4.55	1	1	5. 7	+ 12
"	77,0	44,0	10.10	2,652	2,836	10.21	+ 11
	"	13,3	3 50	1	1	3.39	− 11
Flint commun ..	48,3	43,3	10.25	2,841	2,869	10.28	+ 3
	"	14,5	3.40	1	1	3.37	− 3
"	73,0	43,3	6.10	2,400	2,620	6.20	+ 10
	"	14,5	2.35	1	1	2.25	− 10
"	110,3	43,3	5.20	2,667	2,385	5.13	− 7
	"	14,5	2. 0	1	1	2. 7	+ 7

Cette comparaison est la dernière vérification que nous pouvons faire de notre formule. Nous pourrions bien encore y faire varier d, et alors, comme pour $x = 0$, nous avons

$$z = A(1 + r^{d-e}),$$

ou

$$z - A = \frac{A}{r^e} r^d.$$

Nous en conclurions que la quantité $z - A$ doit décroître en progression géométrique quand l'écartement des pôles croît en progression arithmétique. Mais l'expérience ne confirmerait plus cette conclusion, et cela tient à ce que le coefficient A n'est plus constant, mais varie avec la distance des pôles; car ceux-ci, en réagissant l'un sur l'autre, changent l'intensité de leur magnétisme. Si cette réaction n'avait pas lieu, l'action de deux pôles en contact avec le flint serait double de l'action d'un seul, tandis qu'elle est bien plus forte. Dans une expérience, par exemple, elle était de 28°10′ dans le premier cas, et seulement de 12°30′ quand on enlevait l'une des bobines.

En résumé, nous pouvons dire que la rotation produite par les deux bobines de notre appareil est représentée par la formule

$$z = c\left(\frac{1 - r^e}{1 - r}\right)(r^x + r^{d-e-x}),$$

qui donne l'action d'une seule bobine en y faisant $d = \infty$.

Dans cette formule, r ne paraît dépendre ni de l'intensité du magnétisme, ni de la nature du corps. Quant à c, il dépend de l'une et de l'autre; mais il restait constant dans toutes les expériences que nous avons comparées, parce qu'elles étaient toujours faites à des intervalles très-rapprochés, et d'ailleurs sur le même corps et pour le même écartement des pôles.

Il serait sans doute curieux de rechercher comment c varie avec l'intensité du magnétisme; mais on peut déjà dire

maintenant que la loi est la même pour tous les corps ; de telle sorte que les rapports des rotations produites par ces corps ne dépendent pas de l'énergie du magnétisme, comme on peut le voir par l'expérience suivante faite avec l'électro-aimant de M. Becquerel.

Flint Faraday de 18mm,3.	Sulfure de carbone de 10 millim.	Rapport des rotations.
7°.42′	3°.18′	0,43
13.48	6. 0	0,43
19. 0	8.18	0,43

Trois autres expériences, faites avec l'appareil Ruhmkorff, ont donné :

Pour le flint Faraday....	27°.30′	16°.25′	13°.40′
Pour le flint Matthiessen.	21.40	13.40	10.30
Pour le flint commun....	13.45	8.50	6.45

Et dans ces trois séries la rotation du flint Matthiessen est restée sensiblement égale à 0,8, et celle du flint commun égale à 0,5 de la rotation produite par le flint Faraday.

Je propose, pour cette raison, de donner à c le nom de *coefficient de polarisation magnétique*. On en calculerait la valeur en comparant deux rotations observées à des intervalles peu éloignés sur deux corps placés dans des circonstances déterminées, mais toujours entre deux pôles de même écartement, c'est-à-dire en tirant la valeur de c des équations qui donnent y ou z. On aurait, par exemple, pour $x = 0$,

$$\frac{c'}{c} = \frac{y'}{y} \cdot \frac{1 - r^{e}}{1 - r^{e'}},$$

ou

$$\frac{c'}{c} = \frac{z'}{z} \cdot \frac{1 - r^{e}}{1 - r^{e'}} \cdot \frac{1 + r^{d-e}}{1 + r^{d-e'}}.$$

C'est ainsi qu'a été formé le tableau suivant, qui contient les coefficients de polarisation magnétique des différents

corps que j'ai essayés, comparés au flint Faraday :

Flint Faraday	1,00
Flint Guinant	0,87
Flint Matthiessen	0,83
Flint très-dense (du Conservatoire)	0,55
Flint commun	0,53
Bichlorure d'étain	0,77
Sulfure de carbone	0,74
Protochlorure de phosphore	0,51
Chlorure de zinc dissous	0,55
Chlorure de calcium dissous	0,45
Eau	0,25
Alcool ordinaire à 36 degrés	0,18
Éther	0,15

Je ne dois pas terminer sans faire remarquer que toutes les expériences rapportées dans ce Mémoire ne concernent que l'action des électro-aimants sur les corps extérieurs. Quand le flint essayé, au lieu d'être extérieur à la bobine électromagnétique, était placé dans l'intérieur, je n'ai pas observé de rotation. J'en ai observé une très-faible lorsque j'approchais la seconde bobine de la première; mais cette action était bien moins grande que celle qu'aurait produite cette seconde bobine sur le même flint placé extérieurement à la même distance. Ces expériences négatives ne sont pas en contradiction avec celles de M. Faraday, car elles n'ont pas été faites dans les mêmes circonstances.

Si M. Faraday a observé une rotation dans des flints placés dans des hélices, d'abord elle était très-faible; de plus, l'interposition de noyaux en fer ne l'augmentait que quand ces noyaux étaient plus longs que l'hélice, et enfin cette interposition diminuait au contraire la rotation lorsque le cylindre intérieur en fer, ayant la même longueur que l'hélice, avait en même temps une épaisseur convenable (n° 64 de son Mémoire). Ainsi, dans une hélice de 673 millimètres de longueur, de 120 millimètres de dia-

mètre extérieur, de 63 millimètres de diamètre intérieur, l'interposition d'un noyau en fer de 9 millimètres d'épaisseur diminuait la rotation des corps placés à l'intérieur. Dans mes expériences, je n'ai jamais opéré sur des bobines renfermant des cylindres en fer aussi minces : l'épaisseur de ces cylindres n'était pas moindre que 25 millimètres ; leur longueur était d'ailleurs toujours égale à celle de l'hélice extérieure.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LA COMPOSITION DES EAUX POTABLES;

PAR M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,
Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon.

Le rôle que l'eau joue dans les fonctions de la digestion et de l'assimilation n'est pas encore complétement expliqué. Il est clair qu'elle doit servir de dissolvant aux matières alimentaires modifiées par l'action de l'estomac; qu'après une nouvelle transformation, ces matières sont amenées par elle jusque dans ces organes déliés où se termine l'acte de la nutrition. L'eau que nous buvons ne remplit pas seulement cette fonction de dissolvant : nous ne pourrions prendre exclusivement de l'eau distillée, même aérée. Des expériences précises ont pleinement démontré que des substances complétement insolubles dans l'eau pure, et que contiennent pourtant en grande proportion les eaux potables, exercent une influence importante sur le développement des tissus animaux. Mes analyses feront admettre, je l'espère, que le carbonate calcaire, auquel je fais allusion en ce moment, n'est pas le seul corps qui ait une action de ce genre.

Avant d'entrer dans le détail des analyses, je dirai un mot des substances principales qu'on rencontre le plus

fréquemment dans les eaux potables, en essayant de déterminer le degré de leur importance au point de vue hygiénique.

J'ai trouvé de la silice, et souvent en grande quantité, dans toutes les eaux que j'ai analysées. La constance de cet élément est un fait auquel on accordera sans doute quelque intérêt, parce qu'il trouve immédiatement une double application.

La silice entre dans la composition des os : on la trouve dans la cendre que fournissent les humeurs et les tissus divers de l'économie. C'est une substance que contiennent en quantité excessivement petite la plupart de nos aliments, et dans un état particulier qui rend sa solubilité plus grande et son assimilation plus facile. Il en est de même pour la silice que l'eau potable renferme; elle y est à l'état liquide, sans doute à la faveur d'un peu d'alcali, soit libre, soit carbonaté : elle peut être amenée, sans modification nouvelle, jusque dans les vaisseaux nourriciers de nos organes.

Chacun sait que l'eau des rivières et des sources est un engrais très-puissant pour les prairies naturelles. Ce fait si intéressant pour l'agriculture, et dont la Société d'Encouragement vient de demander une explication chimique, ne sera plus maintenant un problème, si l'on se souvient que les graminées contiennent une très-grande quantité de silice et de potasse; car l'eau des irrigations amène dans les prairies de la silice et des alcalis. Plus loin je prouverai qu'elle leur fournit encore, sous forme d'une matière organique et de nitrates, la quantité d'azote que les plantes demandent à l'engrais. Je m'explique difficilement comment, dans la plupart des analyses d'eaux potables faites jusqu'ici, les auteurs font à peine mention de la silice, et que, le plus souvent, il n'en est même pas question. J'ai eu occasion de remarquer que, plus d'une fois, elle a été

dosée comme sulfate de chaux. M. Payen en a trouvé en grande quantité dans l'eau du puits de Grenelle.

L'alumine, l'oxyde de fer existent en faible proportion, mais constamment, dans les eaux que j'ai analysées. Ces faibles précipités ont été essayés au moyen du potassium, et aucun d'eux (un seul excepté qui contient une notable proportion d'acide phosphorique) n'a donné une odeur qui décelât d'une manière certaine la présence du phosphore. La solubilité de l'alumine s'explique sans doute par son analogie avec le peroxyde de fer, qui ne se combine pas non plus avec l'acide carbonique, et qui est pourtant susceptible d'être entraîné par ce gaz.

J'ai rencontré du manganèse dans les eaux de la Garonne, quelquefois des traces de phosphate, sans doute de phosphate calcaire.

Le sulfate de chaux, auquel on attribue en général des propriétés nuisibles, existe surtout dans les eaux de puits; les eaux de rivière que j'ai examinées en contiennent fort peu. On tomberait dans une grave erreur si, pour déterminer le sulfate de chaux des sels insolubles de l'eau, on se contentait de calciner, puis, par la perte d'acide carbonique, de calculer le carbonate calcaire, et enfin de compter le sulfate de chaux par différence. Ce procédé, qui a été quelquefois employé, n'est pas suffisamment exact, puisqu'il empêche de constater de fortes proportions de silice.

Je ne parlerai pas des carbonates calcaires, dont la présence a été si souvent signalée dans l'eau potable, et dont les propriétés et l'importance ont été constatées et démontrées par MM. Dupasquier et Boussingault.

Dans toutes mes analyses, hormis une seule, j'ai rencontré de l'acide nitrique. L'exception se rapportait aux eaux de la Loire, puisées au moment d'une crue excessive. Le nitrate de potasse, les nitrates de soude et de chaux sont

très-communs partout où il y a en même temps de l'humidité, un peu d'air et des matières organiques. Chacun sait que les caves, les rez-de-chaussée, ont leurs murs couverts d'une efflorescence saline, qui n'est autre que du salpêtre; en outre, les plâtras contiennent du nitrate de chaux : ce sont là les origines de l'acide nitrique dans l'eau de puits des villes. On concevra, de plus, que ces nitrates soient un élément commun à toutes les eaux. L'acide nitrique est formé des mêmes matériaux que l'air; les grandes étincelles électriques en déterminent la formation dans les hautes régions de l'atmosphère, d'où la pluie le précipite à l'état de nitrate d'ammoniaque. Si l'eau de pluie se rend directement à la rivière, elle y transportera cet élément; si elle traverse la surface de la terre pour y former ces lacs intérieurs qui fournissent aux sources, elle combinera son acide nitrique avec l'une des bases que contiennent tous les terrains, et ne le laissera nulle part, parce que toutes les combinaisons de l'acide nitrique sont solubles. Les sources amèneront encore à la rivière les nitrates ainsi formés. Dans la mer, où toutes les eaux de pluie retournent définitivement, on n'a pas trouvé de nitrates. C'était naturel : la masse des eaux douces qui s'y perdent est insensible, comparée à la masse des eaux de l'Océan.

En outre, toutes les terres poreuses et contenant des matières organiques peuvent être considérées comme autant de nitrières artificielles qui fournissent une nouvelle quantité d'acide nitrique.

Ces nitrates jouent certainement un rôle important dans l'influence de l'irrigation sur le rendement des prairies naturelles.

J'ai cru devoir procéder avec quelques précautions particulières aux analyses que je rapporte; ces précautions sont de deux sortes, relatives d'abord aux réactifs que l'on emploie, et qui, la plupart du temps, contiennent eux-mêmes

les principes que l'on recherche par leur moyen. Ainsi, la potasse et l'alcool du commerce sont souillés de silice, d'alumine, quelquefois de manganèse, de plomb et de chaux. La baryte, l'acétate de baryte, ne sont pas complétement dépouillés de chaux. Dans l'oxalate d'ammoniaque, il y a de l'acide sulfurique. La précision est nécessitée dans les analyses par le défaut des vérifications par les formules : c'est elle seule qui leur donne de la valeur. Il est donc indispensable de purifier tous ses réactifs avant d'en faire usage.

Une seconde précaution consiste à traiter séparément les matières que fournit l'évaporation de l'eau, et qui s'y partagent d'elles-mêmes en trois dépôts distincts.

Après une heure d'ébullition, l'eau a laissé déposer ses carbonates terreux accompagnés d'un peu de silice et d'alumine. Ils constituent l'élément incrustant des tuyaux de conduite, et il est bon d'en connaître la proportion, à cause de l'application qui peut en être faite. En continuant l'évaporation et amenant à siccité, on détermine la séparation de la silice, du sulfate de chaux, qui ne se redissoudront plus lorsqu'on enlèvera les sels solubles en ajoutant un peu d'eau à la masse saline. Ces sels solubles feront l'objet d'une analyse spéciale, aussi bien que les produits insolubles de la masse évaporée à sec.

La marche est tout indiquée pour l'analyse des deux premiers dépôts. Je recommanderai seulement, pour la séparation de la silice et du sulfate de chaux, de calciner le mélange avec deux ou trois fois son poids de carbonate de soude. La masse fondue, reprise par l'eau, laisse le carbonate de chaux, qu'on débarrasse difficilement d'un peu de silicate de soude. C'est pourquoi, quand on a enlevé par les lavages tout le sulfate de soude, il faut reprendre par l'acide chlorhydrique la matière restée sur le filtre.

Quant aux sels solubles, leur analyse qualitative doit

amener à la connaissance exacte des matières qui y jouent le rôle d'acides. On y recherchera l'acide carbonique, l'acide nitrique (1). Quand ce dernier élément existait en quantité considérable, j'en faisais l'analyse au moyen du cuivre et de l'acide antimonieux, comme s'il se fût agi d'une matière organique (2). Il est clair que je négligeais ainsi l'azote des matières organiques qui colorent souvent les sels solubles de l'eau. Mais l'erreur qui en résulte n'est pas grave.

L'analyse quantitative des sels solubles présente encore quelques difficultés relatives à la pesée de la matière elle-même, à la présence simultanée de l'acide nitrique, des matières organiques, et surtout de la soude et de la potasse.

La pesée du dépôt, tel qu'on l'obtient de l'évaporation, ne doit être faite qu'après dessiccation dans un appareil qui permette de déterminer dans les vapeurs l'acide chlorhydrique : celui-ci est le produit constant de la décomposition partielle du chlorure de magnésium, laquelle, comme on sait, commence avant que sa dessiccation soit opérée.

On dissout la matière dans l'acide acétique, on y détermine l'alumine, la chaux, l'acide sulfurique et le chlore par l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque, les acétates de baryte et d'argent. Il est rare que les précipités de sulfate de baryte et de chlorure d'argent ne contiennent pas des oxalates. L'oxalate de baryte est très-difficile à décomposer, même par l'acide chlorhydrique concentré. Il faut toujours reprendre par un acide le sulfate calciné. Quant au chlorure d'argent, l'acide nitrique un peu concentré le débarrasse de l'oxalate et d'un sel d'argent dont l'acide est précisément la matière colorante des résidus solubles. On se

---

(1) Souvent on parvient avec l'alcool fort à isoler quelques cristaux de nitre.

(2) Le procédé de M. Pelouze n'était pas encore publié lorsque je faisais ces expériences.

débarrasse de l'argent en excès dans la liqueur au moyen de l'hydrogène sulfuré, puis on mène à siccité. Quand la matière contient beaucoup de nitrates, la calcination des acétates donne toujours lieu à une explosion qui perdrait l'analyse. Il faut ajouter de la baryte *pure* jusqu'à cessation complète du dégagement d'ammoniaque. La calcination se fait alors très-tranquillement. On recherche à la manière ordinaire la magnésie, la soude et la potasse.

Cette matière organique, que j'ai pu quelquefois me procurer à l'état de pureté en quantité pondérable et de manière à la déterminer, ressemble beaucoup aux acides crénique et apocrénique de M. Berzelius. On la retire du sel d'argent qui s'est précipité en même temps que le chlorure. La liqueur nitrique qui la contient, dépouillée d'argent par l'acide sulfhydrique, d'acide oxalique par un sel de chaux, après avoir été rendue neutre, est traitée enfin par l'acétate de cuivre qui sépare la matière organique sous forme de crénate ou d'aprocrénate de cuivre. Dégagée par l'hydrogène sulfuré de sa combinaison avec l'oxyde de cuivre, elle donne une poudre brune, soluble dans l'eau, qu'elle colore en jaune foncé. Son odeur, forte et désagréable, devient bientôt ammoniacale lorsqu'elle est dissoute dans une petite quantité d'eau.

On a essayé déjà d'expliquer la coloration variable des grandes masses d'eau par la présence de matières organiques. J'ai remarqué, à l'appui de cette opinion, que les eaux bleues des lacs de Suisse, du Jura donnent des résidus colorés d'une manière insensible. Les sels solubles, ou le résidu final, sont incolores; quelquefois seulement le dépôt est entouré d'une ligne jaunâtre d'une couleur très-faible. Les eaux vertes, celles du Doubs, du Rhin donnent une quantité de matière organique assez forte, de manière que les sels solubles deviennent jaunes après l'évaporation.

Quant aux eaux jaunâtres, comme celles de la Loire, les résidus qu'elles laissent sont tout à fait noirs.

Si l'on admet que la couleur primitive de l'eau est le bleu des lacs de la Suisse (1), on comprend facilement l'action de la matière organique pour transformer cette teinte en une teinte verte, ou pour la masquer entièrement, si elle prédomine par trop.

La présence d'une matière organique azotée explique en partie le phénomène de la fertilisation des prairies par les irrigations. L'eau, n'en contiendrait-elle, comme je suis en droit de le supposer, que trois ou quatre dix-millionièmes de son poids, pourrait encore avoir une action favorable sur le développement des graminées, auxquelles elle offrirait ainsi des matières azotées en même temps que les matières siliceuses. Ce sont là les aliments dont leur végétation doit avoir le besoin le plus grand.

J'ai fait l'analyse des gaz contenus dans l'eau telle que je la retirais des bouteilles dans lesquelles elle avait voyagé : c'est dire que je ne donne pas ces nombres comme représentant bien exactement la composition des gaz dissous dans l'eau au moment où on l'a puisée.

Les eaux de rivière ayant, en général, une composition qui permet de leur attribuer une plus grande simplicité que celle des eaux de source et des eaux de puits surtout, je ferai trois tableaux distincts des résultats de mes analyses.

---

(1) Je me souviens avoir entendu, il y a fort longtemps, M. Dumas émettre cette opinion à la Sorbonne.

1°. *Eaux de rivières.*

A. GAZ DISSOUS.

	GARONNE (2).			SEINE (3).			RHIN (4).		
Quantité de gaz (1)	406 cc	"	"	321 cc	"	"	309 cc	"	"
Acide carbonique.	"	41,9	"	"	50,5	"	"	24,6	"
Azote.	"	19,5	33,7	"	37,4	73,5	"	51,4	68,2
Oxygène.	"	38,6	66,3	"	12,15	26,5	"	24,0	31,8
		100,0	100,0		100,00	100,0		100,0	100,0

	LOIRE (5).			RHONE (6).			DOUBS (7).		
Quantité de gaz. . .	220 cc	"	"	348 cc	"	"	455 cc	"	"
Acide carbonique.	"	8,3	"	"	22,8	"	"	39,2	"
Azote.	"	} 91,7	Acci-	"	53,0	68,6	"	40,0	65,7
Oxygène	"		dent.	"	24,2	31,4	"	20,8	34,3
		100,0			100,0	100,0		100,0	100,0

(1) Les chiffres se rapportent à la quantité de gaz contenue dans 10 litres d'eau, en supposant ces gaz secs, ramenés à 760 millimètres et à 0 degré. Ils réprésentent des centimètres cubes. La seconde colonne donne la composition de ce gaz; la troisième, la composition de l'air dissous dans l'eau, abstraction faite de l'acide carbonique.

(2) Prise à Toulouse par les soins de M. Moquin-Tandon, en amont de la ville, à 300 mètres au-dessus du port Garaud, le 16 juillet 1846. Température de l'eau, 20°,8; pression, 755 millim. environ.

(3) Prise à Bercy, le 17 juin 1846. Température de l'eau, 24 degrés; pression, 766 millimètres (à la place Saint-Michel).

(4) Prise à Strasbourg.

(5) Prise sous le pont de Meung, près d'Orléans. La température était de 16 degrés dans l'eau, 26 degrés dans l'air, au commencement d'une crue du fleuve.

(6) Prise à Genève, près la machine hydraulique, le 30 avril 1846, par un beau temps. La température de l'eau était de 8°,7; la pression de l'air, de 725 millimètres.

(7) Prise le 17 janvier 1845, au port de Rivotte, par un beau temps. Température de l'eau, 3°,5; pression, 787mm,40.

B. *Matières solides.*

Les deux tableaux qui suivent donnent la composition de chaque dépôt effectué pendant les diverses époques de l'évaporation, et la composition totale obtenue en faisant la somme des éléments communs à ces dépôts.

L'unité est le milligramme, et les analyses ont été faites sur 10 litres d'eau. Les poids suivants se rapportent donc à cette masse d'eau.

	GARONNE.	SEINE.	RHIN.	LOIRE.	RHONE.	DOUBS.	OBSERVATIONS.
1er *dépôt.*							
Silice	85	35	178	155	30	30	
Alumine	"	"	21	58	12	13(1)	(1) Contenant un peu de plomb.
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	21	25	49	55	"	30	
Carbonate de chaux	292	1571	1181	15	620	1842	
Carbonate de magnésie	34	17	15	22	8	23	
Sulfate de chaux	"	"	7	"	"	"	
	432	1648	1450	305	670	1938	
2e *dépôt.*							
Silice	312	209	310	251	208	122	
Alumine	"	5	5	13	27	8(2)	(2) Ferrugineuse.
Oxyde de fer	10	"	9	"	"	"	
Carbonate de chaux	353	84	175	466	169	68	
Carbonate de magnésie	"	10	26	22	41	"	
Carbonate de manganèse	25	"	"	"	"	"	
Sulfate de chaux	"	183	52	"	317	"	
	700	491	577	752	762	198	
3e *dépôt.* (Sels solubles.)							
Silice	4	"	"	"	"	7	
Sulfate de chaux	"	86	88	"	149	"	
Sulfate de magnésie	"	"	"	"	63	"	
Carbonate de soude	65(3)	"	"	146(4)	"	"	(3) $C^3O^6N^2O^2$.
Carbonate de chaux	"	"	"	"	"	"	(4) CO^2NaO.
Carbonate de magnésie	"	"	20	17	"	"	
Carbonate de manganèse	5	"	"	"	"	"	
Chlorure de magnésium	"	"	"	"	"	5	
Chlorure de sodium	32	123	20	48	17	23	
Sulfate de soude	53	"	135	34	74	51	
Nitrate de soude	"	94	"	"	45	39	
Sulfate de potasse	76	50	"	"	"	"	
Nitrate de potasse	"	"	38	"	40	41	
Nitrate de magnésie	"	52	"	"	"	"	
Silicate de potasse	"	"	"	44(5)	"	"	(5) SiO^3, KO.(5)
	235	405	301	289	388	166	

Le carbonate de soude a dû être compté comme sesqui-carbonate dans le troisième dépôt des eaux de la Garonne,

à cause de la faible température à laquelle la dessiccation a pu être faite, par suite de la composition de ce dépôt.

La présence du carbonate de magnésie dans le sel soluble s'explique lorsqu'il n'y a pas de bicarbonate de soude par la décomposition de la matière organique, qui fournit du carbonate d'ammoniaque.

Composition totale.

	GARONNE	SEINE.	RHIN.	LOIRE.	RHONE.	DOUBS.	OBSERVATIONS.
Silice	401	244	488	406	238	159	
Alumine	"	5	25	71	39	21	
Oxyde de fer	31	25	58	55	"	30	
Carbonate de chaux	645	1655	1356	481	789	1910	
Carbonate de magnésie	34	27	50	61	49	23	
Carbonate de manganèse	30	"	"	"	"	"	
Sulfate de chaux	"	269	147	"	466	"	
Sulfate de magnésie	"	"	"	"	63	"	
Chlorure de magnésium	"	"	"	"	"	5	
Chlorure de sodium	32	123	20	48	17	23	
Carbonate de soude	65 (1)	"	"	146 (2)	"	"	(1) $C^2O^4Na^2O^2$.
Sulfate de soude	53	"	135	34	74	51	(2) CO^2NaO.
Sulfate de potasse	76	50	"	"	"	"	
Nitrate de potasse	"	"	38	"	40	41	
Nitrate de soude	"	94	"	"	45	39	
Nitrate de magnésie	"	52	"	"	"	"	
Silicate de potasse	"	"	"	44 (3)	"	"	(3) SiO^3,KO.
	1367	2544	2317	1346	1820	2302	

On remarquera que la quantité de carbonate de chaux que contiennent ces eaux ne varie pas de la même manière que l'acide carbonique qu'elles dissolvent.

2°. *Eaux de source.*

Toutes ces eaux, sauf celle dite d'*Arcueil*, parce qu'elle est amenée à Paris par l'aqueduc de ce nom (elle est fournie par la fontaine de Rungis), et celle de Suzon, qui alimente la ville de Dijon; toutes ont été recueillies aux en-

virons de Besançon, et ont été analysées sur la demande de l'administration municipale de cette ville.

	MOUILLÈRE (1).			BILLECUL (2).			ARCIER (3).		
Quantité de gaz.	608 cc	"	"	417 cc	"	"	420 cc	"	"
Acide carboniq.	"	64,17	"	"	64,0	"	"	49,55	"
Azote........	"	25,29	70,6	"	24,2	68,2	"	36,43	72,2
Oxygène.......	"	10,54	29,4	"	11,8	31,8	"	14,02	27,8
		100,00	100,0		100,0	100,0		100,00	100,0

	BREGILLE (4).			SUZON, À DIJON (5).			ARCUEIL, À PARIS (6).		
Quantité de gaz.	440 cc	"	"	479 cc	"	"	433 cc	"	"
Acide carboniq.	"	51,3	"	"	49,5	"	"	59,0	"
Azote........	"	32,3	66,4	"	34,8	68,9	"	29,4	71,8
Oxygène.......	"	16,4	33,6	"	15,7	31,1	"	11,6	28,2
		100,0	100,0		100,0	100,0		100,0	100,0

(1) Prise le 25 mars 1846. Pression, 735^{mm},3 ; température à la sortie, 9°,2.

(2) Prise le 1er mai, par un beau temps. Pression, 748^{mm},3 ; température à la sortie, 11 degrés.

(3) Prise le 20 décembre 1845. Pression, 737^{mm},4 ; température à la sortie, 9 degrés.

(4) Prise le 20 février 1846, à la fontaine de la rue Ronchaux, à Besançon. La température était de 9 degrés ; la pression, de 740 millimètres.

(5) Prise rue Berbisey, le 29 avril 1846. Température de l'eau, 11°,2 ; pression, 755 millimètres.

(6) Prise place Saint-Michel. Température de l'air, 24 degrés ; pression, 766 millimètres.

La plupart de ces analyses d'air ne méritent pas le reproche qu'on peut faire aux premières, et qui leur enlèvent de l'autorité. Autant que possible, l'air a été extrait de l'eau quelques instants après qu'elle a été tirée.

	MOUILLÈRE.	BILLECUL.	ARCIER.	BREGILLE.	SUZON.	ARCUEIL.	OBSERVATIONS.
1er *dépôt.*							
Silice................	20	14	40	39	3	35	
Alumine.............	30	13	33	54	10	25 (1)	(1) Avec phosphate.
Carbonate de chaux.....	2555	2319	1869	1926	2212	1975	
Carbonate de magnésie..	″	26	13	43	21	30	
Sulfate de chaux.......	″	3	″	″	″	40	
	2605	2375	1955	2062	2246	2105	
2e *dépôt.*							
Silice................	230	232	290	304	149	271	
Alumine..............	13	30	57	11	″	28	
Carbonate de chaux.....	18	242	255	153	78	15	
Carbonate de magnésie.	″	20	21	(2)	″	52	(2) Traces de magnésie.
Sulfate de chaux.......	″	19	″	″	″	1488	
	261	543	623	468	227	1854	
3e *dépôt.* (Sels solubles.)							
Silice................	″	″	60	5	″	″	
Carbonate de soude.....	″	″	69 (3)	″	21	″	(3) $CO^2 Na O$.
Carbonate de chaux.....	″	″	15	″	10	″	
Carbonate de magnésie.	″	″	44 (4)	″	17 (5)	″	(4) Ces carbonates ont été maintenus dans le dépôt à cause de la présence du bicarbonate de soude. (5) Même observat.
Chlorure de sodium....	″	″	20	″	32	376	
Chlorure de calcium....	7	71	″	11	″	″	
Chlorure de magnésium	20	40	″	27	″	166	
Sulfate de soude........	″	″	45	″	27	54	
Sulfate de potasse......	″	″	″	″	″	″	
Sulfate de chaux........	51	78	″	74	″	201	
Nitrate de soude.......	118	156	(6)	48	″	110	(6) Traces de nitre.
Nitrate de potasse......	23	44	″	23	27	″	
Nitrate de chaux.......	″	″	″	81	″	″	
Nitrate de magnésie....	″	″	″	″	″	570	
	219	389	253	269	134	1477	

Composition totale.

	MOUIL-LÈRE.	BILLECUL	ARCIER.	BREGILLE	SUZON.	ARQUEIL.	OBSERVATIONS.
Silice.	250	246	390	348	152	306	
Alumine	43	43	90	65	10	53 (1)	(1) Avec phosphate.
Carbonate de soude	″	″	69 (2)	″	21	″	(2) CO^2 Na O.
Carbonate de chaux	2573	2561	2139	2079	2300	1990	
Carbonate de magnésie.	″	46	78	43	38	82	
Chlorure de sodium	″	″	20	″	32	376	
Chlorure de calcium	7	71	″	11	″	″	
Chlorure de magnésium.	20	40	″	27	″	166	
Sulfate de soude	″	″	45	″	27	54	
Sulfate de potasse	″	″	″	″	″	201	
Sulfate de chaux	51	100	″	74	″	1638	
Nitrate de soude	118	156	″	48	″	″	
Nitrate de potasse	23	44	(3)	23	27	″	(3) Traces de nitre.
Nitrate de chaux	″	″	″	81	″	″	
Nitrate de magnésie	″	″	″	″	″	570	
	3085	3307	2831	2799	2607	5436	

Les eaux de source ont, on le voit, une composition généralement plus compliquée que celle des eaux de rivière. Cette remarque sera surtout applicable aux eaux de puits, dont je donne encore quelques analyses.

3°. *Eaux de quelques puits, prises à Besançon.*

	GRAND' RUE, 42 (1).			RUE DE LA PRÉFECT., 21 (2).			A LA FACULTÉ DES SCIENCES (3).		
Quantité de gaz.	416 cc	″	″	461 cc	″	″	596 cc	″	″
Acide carboniq.	″	48,5	″	″	57,1	″	″	58,7	″
Azote	″	41,2	80	″	34,0	79,2	″	33,9	82
Oxygène	″	10,3	20	″	8,9	20,8	″	7,4	18
		100,0	100		100,0	100,0		100,0	100

(1) 10 avril 1846 Température de l'eau, 13 degrés; pression, 741^{mm},25.
(2) 27 mars 1846. Température de l'eau, 9 degrés; pression, 740^{mm},30.
(3) 10 novembre 1845. Température de l'eau, 10 degrés; pression, 738 millimètres.

Matières solides.

	GRAND' RUE.	PRÉFECTURE.	FACULTÉ.	OBSERVATIONS.
1er *dépôt.*				
Silice.	20	36	(1)	(1) Traces de silice.
Alumine.	76	52	24	
Carbonate de chaux.	1867	1881	1897	
Carbon. de magnésie.	47	141	"	
Sulfate de chaux.	37	"	279	
	2047	2110	2200	
2e *dépôt.*				
Silice.	294	261	292	
Alumine.	18	10	15	
Carbonate de chaux. .	289	136	418	
Carbon. de magnésie.	38	66	76	
Sulfate de chaux. . . .	563	550	2198	
	1202	102 3	2999	
3e *dépôt.*				
Silice.	"	"	259 (2)	(2) La matière n'avait pas été évaporée à sec, mais filtrée après réduction à 1 décilitre environ.
Carbonate de chaux. .	"	"	16	
Sulfate de potasse. . .	57	"	"	
Sulfate de chaux.	202	113	183	
Chlorure de sodium. .	557	15	"	
Chlorure de calcium.	"	238	199	
Chlor. de magnésium	72	255	615	
Nitrate de soude.	304	870	1229	
Nitrate de potasse. . .	899	786	535	
Nitrate de chaux. . .	"	"	381	
	2091	2277	3417	

Composition sommaire.

	GRAND'RUE.	PRÉFECTURE.	FACULTÉ.	OBSERVATIONS.
Silice	314	297	551	
Alumine	94	62	39	
Carbonate de chaux	2156	2017	2331	
Carbon. de magnésie	85	207	76	
Sulfate de potasse	57	"	"	
Sulfate de chaux	802	663	2660	
Chlorure de sodium	557	15	"	
Chlorure de calcium	"	238	199	
Chlor. de magnésium	72	255	615	
Nitrate de potasse	899	786	535	
Nitrate de soude	304	870	1229	
Nitrate de chaux	"	"	381	
	5340	5410	8616	

Ces eaux sont remarquables par la quantité de nitrates qu'elles contiennent. Aussi les résidus solubles donnent-ils lieu, lorsqu'on les chauffe, à un dégagement de vapeurs nitreuses considérables.

Résumé.

Ces analyses établissent :

1°. L'importance du chiffre de la silice dans la plupart des eaux potables.

2°. Le rôle que cet agent, associé à la matière azotée des eaux, joue dans la fertilisation des prairies.

3°. Le rôle tout à fait semblable qu'on doit accorder aux azotates dans l'action de l'eau comme engrais; par conséquent, l'importance de ces éléments nitrés dans bien des circonstances.

4°. Un fait de plus pour servir à l'explication de la couleur variable des grandes masses d'eau.

NOTE SUR LA DÉCOMPOSITION DU NITRATE ARGENTIQUE SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR;

PAR M. J. PERSOZ.

Jusqu'ici il a été admis que le nitrate argentique, chauffé au-dessous du rouge, éprouve la fusion ignée, et, au rouge naissant, se décompose en oxygène et en vapeur nitreuse; mais il résulte de quelques expériences consignées ci-après que, durant cette décomposition, il se forme, outre de la vapeur nitreuse de l'oxygène, une certaine proportion de *nitrite*. La production de ce dernier sel dans cette circonstance n'a rien de surprenant, si l'on tient compte du rapport que M. Gay-Lussac a établi à plusieurs reprises entre les oxydes plombique et argentique, et les bases alcalines. On sait que, d'après cet illustre chimiste, le nitrate potassique, chauffé avec précaution, perd $\frac{1}{3}$ de son oxygène, et constitue un nouveau sel de même base, mais dû à un nouvel acide moins oxygéné que l'acide nitrique, l'acide nitreux. On peut représenter cette réaction par l'équation

$$N^2O^5KO = N^2O^3KO + O^2.$$

C'est en ayant égard à ces rapprochements que nous nous sommes demandé si le nitrate argentique, dont la base est si puissante, ne se comporterait pas, dans de certaines limites du moins, comme les nitrates alcalins. Pour fixer notre opinion à cet égard, nous avons fait fondre, en les portant à une température progressivement plus élevée, 15 grammes de nitrate argentique introduits dans une petite cornue munie d'un tube destiné à recueillir les gaz. La température n'était pas encore arrivée au rouge naissant, que déjà se dégageaient du sein de la masse saline en fusion tranquille, des bulles d'un gaz d'abord incolore, qui décelait bientôt d'une manière évidente la présence de la vapeur nitreuse, en affectant une teinte légèrement rougeâtre. Après avoir re-

tiré environ $0^l,3$ de gaz oxygène pur, on arrêta la calcination, et la masse saline, alors légèrement colorée en jaune, ayant été traitée par l'eau bouillante, la plus petite portion resta insoluble : c'était de l'argent pur ; tandis que, dans la liqueur abandonnée à elle-même, il ne tarda pas à se former de longues aiguilles extrêmement fines, qu'à toutes leurs propriétés chimiques nous reconnûmes être du *nitrite argentique*. Les eaux mères au sein desquelles ce sel avait pris naissance ne renfermaient plus que du nitrate de même base.

Comme l'argent se trouvait au nombre des produits de la décomposition, et que Proust a fait voir qu'une dissolution de nitrate argentique, maintenue en ébullition en présence de l'argent, se transforme en un nouveau sel que l'on a reconnu être un nitrite, nous dûmes nous demander si les cristaux de nitrite formés au sein de la solution de nitrate argentique ne provenaient pas de l'action de l'argent sur le nitrate durant la dissolution de ce dernier.

Il nous était difficile d'admettre une telle supposition : car, d'une part, nous n'avions pas prolongé l'ébullition assez longtemps pour que l'argent pût agir sur le nitrate ; d'une autre, le sel découvert par Proust, renfermant une proportion de base différente, ne peut cristalliser qu'autant que la liqueur a une densité de plus 2,4. Toutefois, pour trancher décidément la question, il nous parut convenable de faire les deux expériences ci-après :

1°. Nous réunîmes aux eaux mères, au sein desquelles le nitrite argentique s'était déposé, l'argent qui en avait été séparé ; nous fîmes bouillir le tout, d'abord durant quelques minutes, comme nous l'avions fait pour dissoudre le produit de la calcination du nitrate, puis après le refroidissement du liquide durant l'heure, et le sel que nous avions obtenu d'abord ne reparut ni dans l'une ni dans l'autre de ces circonstances.

2°. Après avoir calciné, comme dans l'expérience citée plus haut, du nitrate argentique de manière à en expulser

une partie de l'oxygène, au lieu de traiter à chaud le résidu de cette calcination, nous le maintînmes à la température de + 4 degrés en contact avec la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre la quantité de nitrate qu'il renfermait encore, et nous obtînmes un résidu gris, insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude, et se déposant de cette solution, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles présentant tous les caractères du nitrite argentique.

Convaincu par ces expériences que la formation du nitrite argentique est le résultat de la décomposition du nitrate de même base sous l'influence de la chaleur, il nous parut naturel d'admettre qu'en chauffant avec précaution ce dernier, on parviendrait à transformer la totalité en nitrite; mais toutes nos tentatives pour y parvenir furent vaines: il nous fut impossible non-seulement de calciner le nitrate argentique de manière à le convertir en entier en nitrite pur, mais même d'augmenter la quantité de nitrite au delà d'une certaine proportion, par la raison que, comme nous l'avons vu en étudiant les propriétés de ce sel, il se décompose bien avant le nitrate. Dès lors on ne peut s'expliquer sa formation et son existence dans le cas qui nous occupe, qu'en admettant qu'il acquiert, à la faveur du nitrate argentique, une stabilité dont il ne jouit pas dans son état d'isolement. S'il en est ainsi, le nitrate argentique doit pouvoir être remplacé par un nitrate plus stable, et c'est en effet ce qui a lieu; car, en fondant et en calcinant un mélange de parties égales de nitrate argentique et de nitrate potassique, on obtient une quantité de nitrite beaucoup plus grande en mettant moins d'argent en liberté. Ce procédé de préparation de nitrite argentique nous paraît le plus sûr. Nous avons dit que ce nitrite, très-peu soluble dans l'eau froide, est, au contraire, soluble à chaud dans ce véhicule, et y cristallise, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles. Ces aiguilles, très-déliées, d'un aspect gras et

cotonneux, paraissent incolores dans le liquide au sein duquel elles ont pris naissance, tandis qu'isolées, elles affectent toujours une teinte vert d'eau plus ou moins prononcée. Chauffés à la flamme de la lampe à alcool dans un petit tube en verre, ces cristaux se décomposent immédiatement en vapeur nitreuse et en argent, qui conserve la forme qu'affectait le nitrite. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils décomposent ainsi sur-le-champ, avec production de vapeur nitreuse et formation de sulfate.

I. 0gr,75 ayant été calcinés dans un creuset en porcelaine, ont laissé pour résidu un poids d'argent égal à 0,524.

II. 0gr,483 de cristaux traités par le chloride hydrique ont donné pour résidu un poids de chlorure argentique fondu égal à 0,448.

D'après ces données, 100 parties de ces cristaux de nitrite renfermeraient :

	1re analyse.	2e analyse.
Argent...........	69,86	69,87

Cette quantité d'argent correspond sensiblement à celle que renferme le *nitrite argentique* obtenu par M. Mitscherlich, dont 100 parties contiennent 70,082 d'argent.

Nous croyons pouvoir conclure de ces faits :

1°. Que le nitrate argentique, se comportant jusqu'à un certain point comme les nitrates alcalins, peut se transformer partiellement en nitrite, sous l'influence de la chaleur ;

2°. Que ce nitrite ne se forme qu'en présence de nitrates qui lui donnent de la stabilité, tels que les nitrates argentique, potassique, sodique et autres nitrates alcalins.

MÉMOIRE SUR L'ÉQUILIBRE DES CORPS SOLIDES HOMOGÈNES;

PAR M. G. WERTHEIM.

(Présenté à l'Académie des Sciences le 10 février 1848.)

Les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques ont été établies par Navier, en partant de l'hypothèse que les molécules d'un corps, après un très-petit changement dans sa forme, s'attirent ou se repoussent proportionnellement aux accroissements ou aux diminutions de leur distance mutuelle.

Par des considérations différentes, Poisson et MM. Lamé et Clapeyron sont arrivés aux mêmes équations que Navier. M. Cauchy a traité la même question en partant d'une hypothèse fondamentale plus générale que celle de Navier. Après avoir, dans un premier Mémoire, considéré les corps solides comme des masses continues, il les représente, dans un second, comme des systèmes de points matériels sollicités par des forces d'attraction ou de répulsion mutuelles. M. Cauchy fait voir ensuite comment on peut faire coïncider entre elles les formules obtenues dans ces deux cas, et comment on peut les rendre identiques avec celles de Navier, qui n'en sont qu'un cas particulier. Mais pour pouvoir admettre les hypothèses fondamentales sur lesquelles sont basés tous ces calculs, il faudrait que toutes les conséquences et toutes les lois qui s'en déduisent fussent d'abord contrôlées par l'expérience.

L'une de ces lois a paru, en effet, confirmée par une expérience de M. Cagniard-Latour, citée par Poisson (1). Cette loi peut s'énoncer ainsi :

Lorsqu'une verge ou une corde élastique est soumise

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome XXXVI, page 385.

à une traction qui ne l'allonge que d'une très-petite quantité, son volume augmente, et cette augmentation par unité de volume est égale à la moitié de l'allongement linéaire par unité de longueur.

Pour vérifier cette loi, M. Cagniard-Latour a observé les changements de niveau qu'éprouve une colonne d'eau contenue dans un tube de verre, lorsqu'un fil de laiton attaché à la base du tube est soumis à l'allongement. Le tube avait 2 mètres de longueur. Avant de fixer le fil, on le faisait plonger jusqu'à la base du tube, et l'on prenait le niveau de l'eau; on soulevait ensuite le fil à 6 millimètres au-dessus du fond, et l'on observait le changement de niveau. Enfin, après l'avoir attaché, on le soumettait à une traction suffisante pour l'allonger de la même quantité de 6 millimètres; le changement de niveau, dans ce dernier cas, se trouvait être précisément la moitié de celui qu'on avait observé dans le cas précédent : cette expérience confirmerait donc la loi énoncée ci-dessus.

Ce procédé serait suffisamment exact, s'il ne s'agissait que de vérifier s'il y a réellement un changement de volume, et dans quel sens il a lieu; mais il ne paraît pas l'être assez pour en donner une mesure précise.

En effet, le tube ayant un diamètre plus grand que le fil, les petits changements de volume qu'éprouve ce dernier se mesurent au moyen de changements de niveau plus petits encore; en soulevant le fil, on entraîne une couche d'eau dont on n'a pas tenu compte dans l'expérience, et qui doit faire baisser le niveau; le fil non-attaché à la base du tube peut ne pas être tout à fait droit, et son extrémité inférieure peut se trouver à une certaine hauteur au-dessus de la base, sans qu'on ait nécessairement retiré de l'eau une longueur de fil égale à cette hauteur.

Enfin, il est impossible d'allonger un fil de laiton de 3 millimètres par mètre, sans que ce fil subisse des allongements permanents assez notables, tandis que la loi ne

s'applique qu'aux allongements ou raccourcissements purement élastiques.

Dans ces derniers temps, M. Regnault (1), dans ses recherches sur la compressibilité des liquides, a déterminé la compressibilité cubique des réservoirs de forme et de matières différentes dont il se servait. En appliquant à ces expériences les formules de M. Lamé, M. Regnault en a déduit les coefficients d'élasticité de la matière de ces réservoirs. Les coefficients ainsi déterminés se trouvaient tous supérieurs à ceux que j'avais obtenus par l'allongement de fils ou de verges de ces mêmes matières.

M. Regnault ne s'est pas borné à signaler ce désaccord, ainsi que l'incertitude qui règne encore dans toute cette partie de la théorie de l'élasticité, mais, de plus, il a indiqué une méthode exacte pour déterminer les changements de volume des corps solides, et le rapport entre ces changements de volume et les allongements ou compressions correspondants. M. Regnault a bien voulu m'engager à m'occuper spécialement de cette question.

Avant d'avoir recours à cette méthode, j'ai voulu faire une expérience préliminaire par un moyen moins exact, mais plus direct.

A cet effet, je me suis servi de barreaux de caoutchouc à base carrée, et d'une section assez grande pour que l'on pût mesurer directement leur côté avec le compas d'épaisseur. Le caoutchouc ne subit que des allongements permanents très-peu considérables, et l'on a pu en tenir compte en mesurant d'abord les dimensions des barreaux avec la tension la plus forte, et en revenant ensuite à des tensions de plus en plus faibles. Les contractions successives ne se faisant que très-lentement, ce n'est ordinairement qu'après vingt-quatre heures que le barreau revient sensiblement à sa longueur primitive. Pour obtenir autant que possible un

---

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences,* tome XXI, page 429.

allongement uniforme sur toute la longueur du barreau, il fallait éviter d'encastrer ses extrémités. On les a emboîtées et mastiquées dans deux pièces en fer munies d'anneaux qui servaient à opérer la traction; on a chauffé légèrement les parties qui tendaient à résister à l'allongement; et on n'a commencé à prendre les mesures qu'à partir de deux points de repère placés à une certaine distance des deux bouts. Les faibles allongements ont pu seuls être produits par des poids, parce que le caoutchouc commence déjà à filer sous des charges peu considérables. On a donc opéré ensuite par traction horizontale, et l'on a fixé les anneaux dans les différentes positions d'équilibre pour avoir le temps de prendre les mesures. Ces mesures ont été prises avec un compas d'épaisseur donnant les dixièmes de millimètre.

Soient:

L et c la distance des points de repère et le côté de la base du barreau avant l'application de la force;
L' et c' les mêmes quantités après l'allongement;
δ l'allongement linéaire par unité de longueur;
β le raccourcissement du côté de la base par unité de longueur; on aura

$$L' = L(1+\delta), \quad c' = c(1-\beta).$$

Donc, d'après Poisson, on doit avoir

$$\beta = \frac{1}{4}\delta,$$

en supposant que δ et β sont de très-petites quantités.

Les valeurs de c et c' contenues dans le tableau suivant sont des moyennes d'un très-grand nombre de mesures prises sur les deux côtés de chaque section et en différents points de la longueur.

Tableau n° I. — Barreau n° 1. *Traction verticale.*

L.	c.	L′.	c′.	δ.	$\frac{\delta}{4}$.	6.	$\frac{\delta}{3}$.
mm 367,75	mm 48,60	mm 369,35	mm 48,46	0,004351	0,001088	0,002881	0,001450
"	"	372,32	48,20	0,012427	0,003107	0,008230	0,004142
"	"	375,58	48,23	0,021292	0,005323	0,007613	0,007097
"	"	376,60	48,19	0,024066	0,006016	0,008436	0,008022
"	"	381,04	47,92	0,036139	0,009035	0,013992	0,012046
"	"	383,42	48,04	0,042610	0,010652	0,011523	0,014203
"	"	386,57	47,76	0,051176	0,012794	0,017284	0,017059
"	"	392,37	47,56	0,066947	0,016737	0,021399	0,022316

Tableau n° II. — Barreau n° 1. *Traction horizontale.*

335	47,20	370	44,98	0,1045	0,0261	0,0470	0,0348
"	"	450	41,05	0,3433	0,0858	0,1303	0,1144
"	"	580	36,15	0,7314	0,1828	0,2341	0,2438
"	"	815	30,60	1,4328	0,3582	0,3517	0,4776
"	"	1000	27,90	1,9851	0,4963	0,4089	0,6617
"	"	1125	26,25	2,3582	0,5895	0,4237	0,7861

Tableau n° III. — Barreau n° 2. *Traction horizontale.*

300	9,45	350	8,89	0,1667	0,0417	0,0593	0,0556
325	9,28	400	8,32	0,2308	0,0577	0,1034	0,0769
350	8,93	450	7,98	0,2857	0,0714	0,1064	0,0952
315	9,35	500	7,58	0,5873	0,1468	0,1893	0,1958
"	"	550	7,21	0,7460	0,1865	0,2289	0,2487
350	8,94	600	6,96	0,7143	0,1786	0,2215	0,2381
"	"	650	6,61	0,8571	0,2143	0,2606	0,2857
305	9,46	800	5,97	1,6230	0,4057	0,3689	0,5410
"	"	850	5,71	1,7869	0,4467	0,3964	0,5956
"	"	900	5,59	1,9509	0,4877	0,4091	0,6503
"	"	1000	5,16	2,2787	0,5697	0,4545	0,7596
357	8,45	1100	4,91	2,0812	0,5203	0,4189	0,6937

Dans les deux premières expériences les changements de forme étaient évidemment trop petites pour avoir pu être mesurés avec une exactitude suffisante.

Ces expériences sont tout à fait en désaccord avec la loi citée; la contraction transversale du côté de la section,

loin d'être égale au quart de l'allongement, se rapproche beaucoup plus du tiers de cet allongement, dont les valeurs sont portées dans la dernière colonne.

Tant que les allongements ne sont pas très-considérables, on trouve sensiblement $6 = \frac{\delta}{3}$; les différences entre les chiffres de la septième et de la huitième colonne sont petites, eu égard au degré d'exactitude que comportent les expériences de ce genre. Mais cet accord cesse d'avoir lieu lorsque δ s'approche de l'unité; à partir de ce point, 6 augmente dans un rapport beaucoup moindre que $\frac{\delta}{3}$ et même que $\frac{\delta}{4}$.

On sait que, pour les gaz aussi, la loi de Mariotte cesse d'être vraie lorsqu'on les soumet à de très-fortes compressions. J'aurai, dans un autre travail, l'occasion de revenir sur cette analogie, et je me bornerai, dans ce Mémoire, à considérer seulement les très-petits changements de volume que les géomètres ont soumis au calcul, et que l'on peut observer dans tous les corps solides.

Quoiqu'il ne soit pas permis de généraliser et d'étendre sur tous les corps élastiques des résultats obtenus sur une matière de provenance organique, telle que le caoutchouc, la différence que nous venons de constater entre l'expérience et la théorie généralement admise m'a pourtant paru assez importante pour devoir être vérifiée par des expériences plus exactes.

La méthode proposée par M. Regnault consiste dans l'emploi de cylindres creux que l'on soumet à des tractions longitudinales. On mesure à la fois l'allongement linéaire et le changement de volume intérieur. Ce dernier est donné avec beaucoup de précision par l'abaissement de la colonne liquide dans un tube capillaire qui communique avec la cavité du cylindre. La section intérieure de celui-ci étant relativement très-grande, le moindre changement de volume produit un grand changement de niveau.

Nous avons soumis d'abord à l'expérience trois tubes de près de 1 mètre de longueur, tirés d'un même morceau de

laiton, et dont les parois avaient à peu près 1, 2 et 3 millimètres d'épaisseur, le diamètre intérieur étant de 5 millimètres dans tous les trois.

Chaque tube *a*, *fig.* 1, *Pl. I*, est vissé et brasé par ses deux extrémités dans deux pièces *b*, *b'* du même laiton, et d'un diamètre extérieur beaucoup plus considérable. La pièce inférieure *b'* est munie d'un gros anneau en fer auquel on suspend les charges. La pièce supérieure *b* porte un rebord *e*, et se joint au moyen d'un pas de vis à la pièce *d*. Un cuir interposé *c* sert à fermer hermétiquement cette jointure, et le tube capillaire *f* est mastiqué dans la pièce *d*.

L'expérience se fait de la manière suivante : On remplit le tube d'eau bien purgée d'air, on visse le tube capillaire; on chauffe encore une fois pour chasser les dernières bulles d'air qui restent dans la jointure, et l'on fait plonger le bout de ce tube dans un vase rempli d'eau, de sorte qu'après le refroidissement, le niveau de l'eau se trouve à une certaine hauteur dans le tube capillaire; puis on pose la pièce *b* dans un étau solide qui l'embrasse tout entière, et dans lequel le rebord *c* l'empêche de glisser, même sous l'action de charges considérables.

J'ai ensuite opéré de même avec cinq tubes en cristal, de la manufacture de Choisy-le-Roi et de différentes dimensions.

Dans ce cas, il a fallu modifier un peu le mode de suspension que nous venons de décrire, afin d'éviter qu'au moment où l'on pose la charge, ces tubes, en s'écartant un peu de la verticale, ne fussent brisés transversalement.

Le tube *a*, *fig.* 2, soumis à l'expérience, est mastiqué par ses deux bouts dans les pièces *b* et *b'*.

La pièce supérieure *b* est entourée d'un anneau brisé *g*, sur lequel elle repose aussi par son rebord *c*; cet anneau est supporté par un fort étrier en fer, qui se compose de deux barreaux verticaux *h*, *h'*, et d'un troisième horizontal *i*, fixé sur les premiers au moyen des deux écrous *l*, *l'*. Cette pièce horizontale roule librement, dans tous les sens, sur le grand support *m*, au moyen de deux entailles correspon-

dantes qui se trouvent à la face inférieure de la première, et à la face supérieure du second.

Le tube capillaire *f* est deux fois recourbé en angle droit, de manière que sa partie verticale se trouve au devant du support *m*.

Les tubes en verre ou en métal étant ainsi préparés et suspendus, on y trace deux points de repère bien déliés tout près des pièces *b* et *b'*; on pose une certaine charge, on mesure la position de ces deux points de repère et du niveau de l'eau dans le tube capillaire, puis on enlève la charge, et l'on mesure de nouveau la position de ces trois points. Ensuite, et en procédant de la même manière, on augmente graduellement la charge. Le niveau de l'eau a été observé avec le cathétomètre, et l'on a eu soin de prendre un quatrième point de repère à la base du tube capillaire. L'observation de ce point donne le déplacement qu'éprouve l'appareil entier par suite d'une légère flexion du support *m*, ou par suite de l'allongement des branches verticales *h*, *h'* de l'étrier.

Cette correction, qui ne dépasse jamais quelques dixièmes de millimètre, est déjà comprise dans les valeurs des changements de niveau contenues dans les tableaux VII et VIII. Les charges employées ont toujours été assez petites pour ne pas produire d'allongement permanent mesurable pendant la courte durée de l'expérience, et les distances réciproques des deux points de repère ayant été mesurées préalablement, il a suffi, pour trouver l'allongement ou le raccourcissement du tube, de prendre les déplacements de ces deux points. Ces déplacements ont été mesurés au moyen de deux lunettes construites par M. Bréguet. Ces lunettes, fixées à la hauteur voulue sur une colonne verticale, suivent les mouvements des points de repère à l'aide de deux vis micrométriques à tête graduée, qui donnent jusqu'au millième de millimètre. On trouve, par conséquent, les allongements ou les changements de distance des deux points de repère, en retranchant le déplacement du point supérieur de celui du point inférieur.

La principale difficulté de ces expériences provient des changements de température; car ces appareils, hermétiquement fermés, constituent de véritables thermomètres, et chaque changement de température est une cause d'erreur dans la mesure des changements de volume.

La masse de l'appareil est, il est vrai, trop considérable pour que les changements de température qui peuvent avoir lieu pendant la courte durée de l'expérience puissent avoir une influence sensible; mais, en revanche, ces thermomètres ont, pour ainsi dire, une marche diurne ascendante jusqu'à une certaine époque de la journée, et descendante ensuite. Cette marche régulière influe d'une manière sensible sur les résultats, en diminuant dans la première période tous les abaissements, et en augmentant de la même quantité toutes les élévations de niveau; dans la seconde période, cette influence agit en sens inverse. Par là, il a été facile d'éliminer cette cause d'erreur, en faisant toujours et rapidement, l'une après l'autre, l'expérience d'allongement et celle de raccourcissement par la pose et par l'enlèvement de la charge.

L'une des deux valeurs étant toujours trop grande de la même quantité dont l'autre est trop petite, leur moyenne donne la valeur corrigée du changement de niveau, et l'on verra dans les tableaux suivants que ces moyennes coïncident presque, bien que les observations brutes présentent entre elles des différences notables.

Les diamètres extérieurs des tubes en laiton et en cristal ont été pris au sphéromètre dans différents points de leurs longueur; leurs capacités intérieures ont été déterminées directement en les pesant vides et pleins d'eau; et celles des trois tubes capillaires employés ont été trouvées de même, en pesant la quantité de mercure contenue dans une longueur donnée. On avait choisi, à cet effet, trois tubes capillaires dont le calibre était aussi égal que possible. Le poids spécifique du mercure employé était de 13.498 à 25 degrés; celui de l'eau distillée a été calculé d'après sa température.

Ces mesures et ces pesées ont donné les résultats suivants :

Tableau n° IV. — *Calibrage des tubes capillaires.*

NUMÉRO du tube.	LONGUEUR de la colonne.	POIDS du mercure.	TEMPÉRATURE du mercure.	DIAMÈTRE intérieur.	SECTION intérieure.
	m	gr	o	mm	mmc
1	1,197	2,302	25	0,42592	0,14248
2	0,697	1,356	25	0,42840	0,14413
3	1,017	2,510	25	0,48348	0,18358

Tableau n° V. — *Diamètres extérieurs des tubes en laiton et en cristal, en différents points de leur longueur.*

	NUMÉRO du tube.	1.	2.	3.	4.	5.	MOYENNE.
							mm
Laiton..	I.	7,454	7,352	7,368	"	"	7,391
	II.	9,098	9,154	9,112	"	"	9,121
	III.	11,182	11,232	11,198	"	"	11,204
Cristal .	I.	10,168	10,082	10,134	10,072	10,056	10,1024
	II.	9,486	9,518	9,864	9,878	9,905	9,7302
	III.	8,440	8,371	8,244	8,220	8,116	8,2782
	IV.	7 ,311	7,391	7,424	7,472	7,436	7,4069
	V.	7,984	8,005	7,956	8,000	8,162	8,0214

Tableau n° VI. — *Calibrage des tubes en laiton et en cristal.*

	NUMÉRO du tube.	LONGUEUR de la colonne.	POIDS de l'eau.	TEMPÉRATURE de l'eau.	DIAMÈTRE intérieur.	SECTION intérieure.	ÉPAISSEUR de la paroi.	SECTION de la paroi.
		mm	gr	o	mm	mmc	mm	mmc
Laiton	I.	890,00	17,027	25	4,9420	19,182	1,2245	23,722
	II.	944,90	18,181	25	4,9562	19,292	2,0824	46,046
	III.	957,25	18,248	25	4,9332	19,113	3,1354	79,476
Cristal	I.	916,00	44,776	22	7,8968	48,978	1,1028	31,180
	II.	927,00	37,438	24	7,1794	40,482	1,2754	33,873
	III.	13,00	29,785	25	6,4535	32,710	0,9123	21,111
	IV.	925,00	14,476	18	4,4664	15,668	1,4702	27,423
	V.	928,00	11,148	20	3,9140	12,032	2,0537	38,497

Tableau n° VII. — *Expériences sur les tubes en laiton.*

Tube en laiton n° I; tube capillaire n° 1.

Distance des points de repère, 899mm,50.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU		MOYENNES pour chaque charge.		MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré.	
		observé.	corrigé du changement de tempér.	Allongement.	Changement de niveau.	Allongement.	Changement de niveau.
kil	mm	mm					
2,15...	0,170 0,180	8,76 6,76	7,76	0,175	7,76	0,08140	3,609
4,30...	0,350 0,380	15,19 16,29	15,74	0,365	15,74	0,08488	3,660
5,91...	" " " " " "	21,20 21,35 20,02 20,36 19,83 20,83	21,27 20,19 20,33	....	20,60	....	3,486
7,00...	0,600 0,570	25,78 27,28	26,53	0,585	26,53	0,08359	3,790
7,52...	" " " "	26,98 27,43 27,77 27,27	27,20 27,52	....	27,36	....	3,638
8,60...	0,690 0,680 0,650 0,700 0,730 0,700	28,04 28,54 30,04 30,54 " "	28,29 30,29 "	0,692	29,29	0,08047	3,406
10,75...	0,920 0,900 0,940 "	38,30 39,30 38,80 38,80	38,80 38,80	0,920	38,80	0,08558	3,609
12,89...	1,080 1,121 1,080 1,088 " "	45,92 49,98 44,92 51,53 46,82 49,08	47,95 48,22 47,95	1,092	48,04	0,08472	3,727
15,05...	1,310 1,327	55,95 55,92	55,93	1,318	55,93	0,08757	3,716
17,19...	1,435 1,505	65,21 64,21	64,71	1,470	64,71	0,08551	3,764
19,34...	1,636 1,669 1,655	71,83 72,24 "	72,03	1,653	72,03	0,08547	3,724

(Suite.) Tableau n° VII. — *Expériences sur les tubes en laiton.*

Tube en laiton n° II; tube capillaire n° 2.

Distance des points de repère, 897^{mm},75.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
2,00...	0,174	7,72	8,18	0,1746	7,95	0,08750	3,975
	0,165	8,65					
	0,163	7,42	7,77				
	0,196	8,13					
	0,175	7,54	7,90				
	"	8,26					
3,00..	0,298	10,41	11,13	0,2927	11,47	0,09757	3,823
	0,288	11,86					
	0,292	11,45	11,81				
	"	12,18					
4,00...	0,388	14,83	14,87	0,3825	14,93	0,09562	3,733
	0,365	14,92					
	0,387	15,24	15,33				
	0,390	15,38					
	"	14,64	14,60				
	"	14,55					
5,00...	0,488	19,98	19,11	0,4877	19,08	0,09754	3,816
	0,498	18,24					
	0,483	18,51	18,95				
	0,482	19,39					
	"	18,68	19,17				
	"	19,66					
6,00...	0,596	21,17	21,86	0,5235	22,58	0,08725	3,763
	0,556	22,56					
	0,505	22,68	22,62				
	0,545	22,57					
	0,465	21,00	22,27				
	0,474	23,55					
	"	22,39	22,91				
	"	23,44					
	"	23,16	23,26				
	"	23,36					

(Suite.) Tableau n° VII. — *Expériences sur les tubes en laiton.*

Tube en laiton n° II; tube capillaire n° 2.

Distance des points de repère, 897mm,75.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
7,00...	0,642	25,20	26,00	0,6432	26,25	0,09189	3,750
	0,649	26 80					
	0,598	25,40	26,18				
	0,666	26,97					
	0,661	25,89	26,04				
	"	26,19					
	"	27,06	26,77				
	"	26,48					
8,00...	0,722	29,55	30,09	0,7473	30,04	0,09341	3,755
	0,786	30,63					
	0,661	27,90	29,70				
	0,785	31,50					
	0,794	30,04	30,57				
	0,719	31,11					
	0,674	28,80	29,81				
	0,784	30,82					
	0,795	"	"				
	0,753	"					
9,00...	0,835	33,28	34,08	0,8084	34,09	0,08982	3,787
	0,763	34,88					
	0,847	32,65	33,83				
	0,848	35,02					
	0,749	33,53	34,35				
	"	35,18					
10,00...	0,896	35,88	37,37	0,8869	37,61	0,08869	3,761
	0,894	38,86					
	0,910	36,91	37,84				
	0,833	38,77					
	0,949	36,69	37,51				
	0,872	38,33					
	0,866	36,82	37,51				
	0,883	38,21					
	0,884	37,41	37,83				
	0,882	38,22					

(Suite.) Tableau n° VII. — *Expériences sur les tubes en laiton.*

Tube en laiton n° III; tube capillaire n° 3.

Distance des points de repère, 899^{mm},58.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
2,00...	0,205	5,47	6,44	0,179	6,135	0,08950	3,068
	0,204	7,42					
	0,159	5,34	5,51				
	0,151	5,67					
	0,175	6,51	6,71				
	"	6,91					
	"	4,74	5,88				
	"	7,02					
3,00...	0,284	8,09	9,15	0,281	8,982	0,09370	2,994
	0,302	10,21					
	0,250	8,93	9,15				
	0,302	9,38					
	0,302	8,51	8,75				
	0,283	9,00					
	0,220	8,99	8,88				
	0,304	8,77					
4,00...	0,337	11,68	12,02	0,361	12,337	0,09025	3,084
	0,394	12,37					
	0,367	11,22	12,62				
	0,382	14,02					
	0,326	11,55	12,39				
	"	13,23					
	"	11,99	12,32				
	"	12,66					
5,00...	0,467	14,54	14,84	0,472	15,012	0,09440	3,002
	0,507	15,14					
	0,488	14,50	15,13				
	0,502	15,76					
	0,463	14,18	14,99				
	0,509	15,79					
	0,442	14,54	15,09				
	0,400	15,64					
6,00...	0,575	17,49	19,13	0,562	18,760	0,09366	3,127
	0,581	20,77					
	0,559	17,28	18,13				
	0,552	18,98					
	0,573	18,85	19,02				
	0,535	19,19					

Tableau n° VIII. — *Expériences sur les tubes en cristal.*

Tube en cristal n° I; tube capillaire n° 3.

Distance des points de repère, 844 millimètres.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU		MOYENNES pour chaque charge.		MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré.	
		observé.	corrigé du changement de tempér.	Allongement.	Changement de niveau.	Allongement.	Changement de niveau.
kil	mm	mm					
0,642...	0,125	11,36	12,42	0,1407	13,097	0,21916	20,400
	0,143	13,48					
	0,163	11,96	12,61				
	0,133	13,26					
	0,151	11,19	12,37				
	0,138	13,56					
	0,169	13,74	13,89				
	0,151	14,04					
	0,129	13,49	14,09				
	0,127	14,70					
	0,119	12,63	13,24				
	0,140	13,85					
	0,149	12,19	12,76				
	0,133	13,34					
	"	13,11	14,03				
	"	14,96					
	"	12,06	12,46				
	"	12,86					
1,106...	0,237	24,08	23,18	0,2348	23,386	0,21230	21,145
	0,237	22,28					
	0,221	23,06	23,04				
	0,254	23,02					
	0,226	24,02	24,24				
	0,258	24,46					
	0,226	24,32	22,63				
	0,219	20,94					
	"	20,38	23,84				
	"	27,30					
1,427...	0,312	32,41	31,10	0,3275	31,030	0,22950	21,745
	0,319	29,79					
	0,344	29,34	30,71				
	0,335	32,08					
	"	29,21	31,28				
	"	33,36					

(Suite.) Tableau n° VIII. — *Expériences sur les tubes en cristal.*

Tube en cristal n° II; tube capillaire n° 1.

Distance des points de repère, 865 millimètres.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
0,590...	0,120 / 0,110 / 0,126	......	....	0,1187	....	0,20104	"
		Cassé par accident.					

Tube en cristal n° III; tube capillaire n° 1.

Distance des points de repère, 865 millimètres.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
0,474...	0,126 / 0,119	6,81 / 6,41	6,61	0,1194	6,817	0,25190	14,392
	0,140 / 0,118	7,04 / 6,31	6,67				
	0,119 / 0,107	6,40 / 6,41	6,40				
	0,125 / 0,105	8,11 / 6,18	7,14				
	0,138 / 0,097	9,65 / 5,03	7,34				
	" / "	9,09 / 4,41	6,75				
	" / "	8,59 / 5,03	6,81				
0,947...	0,255 / 0,249	14,90 / 18,74	16,82	0,2330	16,102	0,24604	16,997
	0,256 / 0,222	15,69 / 14,89	15,29				
	0,214 / 0,235	18,74 / 15,61	17,17				
	0,200 / "	17,59 / 13,63	15,61				
	" / "	14,61 / 15,97	15,29				
	" / "	16,46 / 16,41	16,43				

(Suite.) **Tableau n° VIII.** — *Expériences sur les tubes en cristal.*

Tube en cristal n° IV; tube capillaire n° 1.

Distance des points de repère, 864 millimètres.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
0,729...	0,130	6.58	6,58	0,1460	5,830	0,20028	8,000
	0,166	6,58					
	0,159	6.65	5,46				
	0,161	4,28					
	0,141	4,96	5,44				
	0,135	5,92					
	0,152	7,25	5,87				
	0,139	4,50					
	0,131	6,94	5,83				
	"	4,72					
	"	4,38	5,90				
	"	7,42					
	"	5,04	5,73				
	"	6,42					
1,182...	0,226	9,78	8,95	0,2257	9,551	0,19095	8,080
	0,228	8,12					
	0,215	10,73	9,30				
	0,223	7,87					
	0,235	13,43	9,83				
	0,225	6,23					
	0,228	11,39	8,77				
	"	6,15					
	"	12,88	9,37				
	"	5,87					
	"	10,07	10,18				
	"	10,29					
	"	9,43	9,45				
	"	9,47					
	"	12,99	10,56				
	"	8,13					

(Suite.) Tableau n° VIII. — *Expériences sur les tubes en cristal.*

Tube en cristal n° V ; tube capillaire n° 1.

Distance des points de repère, 869 millimètres.

CHARGE par millim. carré de section.	ALLONGEMENT mesuré.	CHANGEMENT DE NIVEAU observé.	CHANGEMENT DE NIVEAU corrigé du changement de tempér.	MOYENNES pour chaque charge. Allongement.	MOYENNES pour chaque charge. Changement de niveau.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Allongement.	MOYENNES pour une charge de 1 kil. par millim. carré. Changement de niveau.
kil	mm	mm					
	0,136	3,32	2,36				
	0,077	1,40					
	0,129	2,24	2,54				
	0,090	2,84					
	0,119	1,07	3,12				
	0,132	5,18					
	0,090	4,06	2,88				
0,520...	0,099	1,70		0,1055	2,730	0,20307	5,2548
	0,096	3,47	3,04				
	0,105	2,62					
	0,084	2,14	2,41				
	0,116	2,68					
	0,099	4,05	3,10				
	"	2,16					
	"	2,18	2,39				
	"	2,60					
	0,146	7,51	5,23				
	0,178	2,95					
	0,151	3,56	5,12				
0,840...	0,138	6,68		0,1620	4,825	0,19248	5,7330
	0,201	3,57	4,13				
	0,158	4,69					
	"	3,35	4,82				
	"	6,29					

Ces expériences prouvent que les changements de volume, aussi bien que les allongements, sont proportionnels aux charges.

Il fallait maintenant ramener, d'abord à l'unité de charge, les allongements et les changements de niveau observés sur chaque tube. Pour le faire avec exactitude, nous n'avons pas dû prendre les moyennes des moyennes contenues dans les deux dernières colonnes; car, les causes d'erreur restant constantes, les mesures correspondant à de fortes charges seront, relativement, moins affectées de ces erreurs, que celles qui proviennent de charges plus petites. On a donc trouvé la moyenne générale en divisant pour chaque tube la somme des allongements, et la somme des changements de niveau par la somme des charges employées (1). Ce sont ces deux quotients que nous désignons par ΔL et ω.

Soient donc :

D	la densité de la matière du tube;
v_1	la vitesse du son dans cette matière;
n_1	le nombre de vibrations longitudinales doubles par seconde;
q	le coefficient d'élasticité;
L_1	la longueur totale du tube;
L	la distance des points de repère lorsque le tube ne porte pas de charge;
ΔL	l'allongement de la partie du tube comprise entre deux sections passant par les points de repère, sous l'action d'une charge de 1 kilogramme par millimètre carré;

(1) Dans le tube en cristal n° III, les moyennes des changements de niveau avec deux charges différentes ne s'accordent pas aussi bien entre elles que dans les autres tubes; on n'a donc compris dans le calcul que le chiffre correspondant au plus grand poids comme méritant le plus de confiance.

$\frac{\Delta L}{L}$ le même allongement par unité de longueur;

S la section intérieure du tube;

U le volume du cylindre creux compris entre les deux sections perpendiculaires, lorsque le tube ne porte pas de charge;

ΔU le changement de ce volume par l'action d'une charge de 1 kilogramme par millimètre carré;

$\frac{\Delta U}{U}$ ce même changement par unité de volume;

s la section intérieure du tube capillaire;

ω l'abaissement du niveau dans le tube capillaire par suite de l'allongement ΔL.

Nous allons déterminer d'abord les coefficients d'élasticité de ces tubes.

Tableau n° IX. — *Coefficients d'élasticité d'après l'allongement.*

SUBSTANCE.	NUMÉRO du tube.	$\frac{\Delta L}{L}$	q.
Laiton	I.	0,0000939	10645,2
	II.	0,0001015	9855,5
	III.	0,0001035	9664,9
Cristal	I.	0,0002596	3852,5
	II.	0,0002324	4302,6
	III.	0,0002873	3481,1
	IV.	0,0002258	4429,0
	V.	0,0002284	4379,1

Les coefficients d'élasticité des tubes en laiton diminuent à mesure que l'épaisseur de leur paroi augmente; ce qui devait être: car, étant tirés d'un même morceau de laiton, ils ont passé d'autant plus souvent par la filière, et ont, par conséquent, éprouvé des condensations d'autant plus grandes, qu'ils sont plus minces. Les valeurs de ces coefficients sont, en outre, très-rapprochées des nombres 9277

et 9394, que j'avais précédemment déduits de l'allongement de deux fils de laiton (1).

Les différences entre les coefficients des tubes en cristal peuvent provenir, soit de quelque différence de composition, soit de l'inégalité du refroidissement, soit, enfin, de l'imperfection de leur calibrage. J'ai donc cru devoir les vérifier encore par le nombre de leurs vibrations longitudinales; on sait que ces dernières donnent toujours des coefficients plus élevés que l'allongement.

Tableau n° X. — *Coefficients d'élasticité des tubes en cristal d'après leurs vibrations longitudinales.*

NUMÉRO du tube.	D.	L_1.	n_1.	ν_1.	q.
I.	3,202	m 0,878	2306,3	12,190	5354,0
II.	3,206	0,689	3011,8	12,491	5629,7
III.	3,202	0,912	2245,5	12,328	5476,7
IV.	3,198	0,908	2281,6	12,471	5597,3
V.	3,195	0,874	2348,6	12,356	5489,8

Dans d'autres expériences sur du cristal blanc de Baccarat, nous avions trouvé, M. Chevandier et moi (2), les chiffres suivants : $D = 3,330$, $\nu_1 = 12,211$, $q = 5588$, qui s'accordent très-bien avec les nombres du tableau n° X. Les changements de longueur étant ainsi vérifiés, nous pouvons maintenant les comparer aux changements de volume. D'après Poisson, on a

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L},$$

et puisqu'on a

$$U = LS \quad \text{et} \quad \Delta U = \omega S,$$

on doit trouver

$$\omega S = \frac{1}{2}\Delta L . S.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 598.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 134.

Tableau n° XI. — *Allongements et augmentations de volume.*

SUBSTANCE	NUMÉRO du tube.	S.	*s*.	ΔL.	ω.	ΔL.S.	$\frac{1}{2}$ ΔL.S.	ω*s*.	$\frac{1}{3}$ ΔL.S.
		mm car.	mm car.	mm	mm				
Laiton.	I.	19,182	0,14248	0,08450	3,6508	1,62095	0,81047	0,52017	0,54032
	II.	19,292	0,14413	0,09109	3,7718	1,75733	0,87866	0,54363	0,58578
	III.	19,113	0,18358	0,09308	3,0561	1,77898	0,88949	0,56104	0,59299
Cristal.	I.	48,978	0,18358	0,21908	21,033	10,7301	5,3650	3,8613	3,5767
	III.	32,710	0,14248	0,24848	16,997	8,1279	4,0639	2,4217	2,7093
	IV.	15,668	0,14248	0,19508	8,051	3,0565	1,5282	1,1472	1,0188
	V.	12,032	0,14248	0,19844	5,465	2,3877	1,1938	0,7786	0,7959

Ces expériences prouvent, évidemment, l'inexactitude de la loi de Poisson; les valeurs de $\frac{1}{2}\frac{\Delta L}{L}$ sont toujours très-notablement plus grandes que celles de $\frac{\Delta U}{U}$; on voit, au contraire, que celles-ci s'accordent très-bien avec celles de $\frac{1}{3}\frac{\Delta L}{L}$: il est vrai que ces dernières sont encore un peu plus fortes pour les tubes en laiton; mais, pour les tubes en cristal, elles leur sont alternativement inférieures et supérieures. Il est possible que cette égalité n'ait pas rigoureusement lieu pour tous les corps solides élastiques; il est même probable qu'elle n'existe pas dans des corps qui ont passé par la filière ou le laminoir, et qui ont, par conséquent, cessé d'être des corps vraiment homogènes. Toutefois, comme les expériences ne donnent que de très-petites différences, et comme nous avons trouvé la même loi par les expériences sur le caoutchouc, nous pourrons, pour le moment, l'admettre comme rigoureusement exacte, et rechercher quelles modifications il faudra apporter à la théorie, afin de la mettre d'accord avec cette loi.

Ainsi modifiée, la théorie nous donnera, pour plusieurs cas particuliers, des formules que nous pourrons comparer

aux résultats de l'expérience, et qui deviendront ainsi de nouvelles vérifications de la loi admise.

M. Cauchy a fait voir que l'on peut remplacer l'hypothèse fondamentale de Navier par une hypothèse plus générale : au lieu de supposer chaque traction ou pression principale proportionnelle à la dilatation ou compression linéaire dans le sens de la force, on peut supposer qu'elle se compose de deux parties, dont l'une est proportionnelle au changement linéaire, tandis que l'autre est proportionnelle à la dilatation ou condensation du volume.

Soient donc :

ϖ la pression ou traction principale;
ε le changement linéaire;
υ le changement de volume correspondant.

Nous supposons que l'on aura

(1) $$\varpi = k\varepsilon + K\upsilon;$$

k et K sont, dans les corps homogènes, deux constantes qui ne dépendent que de la nature de la substance.

Supposons un cylindre libre sur sa surface convexe, et soumis seulement à une traction ou pression, agissant sur ses bases, qui le rallonge ou le raccourcisse d'une quantité δ. M. Cauchy démontre que l'on aura

(2) $$\upsilon = \frac{k}{k + 2K}\,\delta.$$

En faisant, suivant la loi de Poisson,

$$\upsilon = \frac{1}{2}\,\delta,$$

on a

$$k = 2K,$$

et, en substituant cette dernière équation dans les équations générales que l'on obtient dans notre hypothèse, on les fait coïncider avec celles de Poisson et de Navier.

Mais nos expériences ont fait voir que l'on a réellement

$$\upsilon = \frac{1}{3}\,\delta,$$

et, par suite,

(3) $$k = K,$$

et

(4) $$\varpi = k(\delta + v).$$

Soit donc P′ la force par unité de surface qui agit sur les deux bases du cylindre; on aura

(5) $$P' = \frac{4}{3} k\delta,$$

et en posant, comme on le fait ordinairement,

$$\frac{P'}{\delta} = q,$$

on a

(6) $$k = \frac{3}{4} q.$$

Soit maintenant ce même cylindre renfermé dans une boîte formée d'une matière inextensible, et dont le diamètre intérieur soit égal au diamètre du cylindre, et appelons P″ le poids qui, appliqué à la surface supérieure du cylindre, produirait un raccourcissement δ; on aura $v = \delta$, et

(7) $$P'' = 2k\delta.$$

Soit enfin P‴ une force qui, agissant également sur toute la surface du cylindre, produise le même raccourcissement proportionnel δ; on aura $v = 3\delta$, et

(8) $$P''' = 4k\delta.$$

Ces équations (2) à (8) expriment les lois suivantes :

La compressibilité ou dilatabilité cubique est égale à la compressibilité ou dilatabilité linéaire.

Lorsqu'un cylindre ou un prisme est tiré dans le sens de sa longueur, l'augmentation de volume par unité de volume est égale au tiers de l'allongement par unité de longueur.

La diminution de l'aire de la section transversale est

égale aux deux tiers, et le raccourcissement du côté du prisme ou du rayon du cylindre au tiers de cet allongement.

Toutes ces quantités changent de signe, lorsque le cylindre est comprimé dans le sens de sa longueur.

Le coefficient d'élasticité est égal aux trois quarts du rapport, entre la force et l'allongement ou raccourcissement proportionnel.

Supposons un prisme ou cylindre comprimé :

1°. Par ses deux bases, et libre sur le reste de sa surface;

2°. Par une de ses bases, et renfermé dans une boîte inextensible;

3°. Également sur toute sa surface.

Les forces qu'il faudra appliquer dans ces trois cas pour produire un même raccourcissement dans le sens de la longueur, seront entre elles comme 1 : $\frac{3}{2}$: 3, et pour une même force les raccourcissements seront comme 3 : 2 : 1.

Ces lois sont tirées des équations que l'on obtient en considérant les corps élastiques comme des masses continues.

Mais M. Cauchy a déterminé quelles sont les valeurs de k et K, lorsqu'on considère les corps comme un assemblage d'un grand nombre de molécules.

Dans ce cas, on a les équations suivantes :

$$(9)\quad \begin{cases} X\Delta + \dfrac{dP_1}{dz} + \dfrac{dP_2}{dy} + \dfrac{dP_3}{dx} = 0, \\ Y\Delta + \dfrac{dQ_1}{dz} + \dfrac{dQ_2}{dy} + \dfrac{dQ_3}{dx} = 0, \\ Z\Delta + \dfrac{dR_1}{dz} + \dfrac{dR_2}{dy} + \dfrac{dR_3}{dx} = 0, \end{cases}$$

dans lesquelles X, Y, Z sont les projections algébriques de la force accélératrice qui sollicite une molécule quelconque, et Δ la densité de la matière. Les neuf quantités P_1, P_2, etc., se réduisent à six, qui ont les valeurs suivantes :

$$(10)\quad \begin{cases} P_1 = R_3 = \left[(Q+G)\frac{d\zeta}{dx} + (Q+I)\frac{d\xi}{dz}\right]\Delta, \\ P_2 = Q_3 = \left[(R+H)\frac{d\xi}{dy} + (R+G)\frac{d\eta}{dx}\right]\Delta, \\ Q_1 = R_2 = \left[(P+I)\frac{d\eta}{dz} + (P+H)\frac{d\zeta}{dy}\right]\Delta; \end{cases}$$

$$(11)\quad \begin{cases} P_3 = \left[(L+G)\frac{d\xi}{dx} + (R-G)\frac{d\eta}{dy} + (Q-G)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta, \\ Q_2 = \left[(R-H)\frac{d\xi}{dx} + (M+H)\frac{d\eta}{dy} + (P-H)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta, \\ R_1 = \left[(Q-I)\frac{d\xi}{dx} + (P-I)\frac{d\eta}{dy} + (N+I)\frac{d\zeta}{dz}\right]\Delta. \end{cases}$$

Les neuf quantités G, H, I, L, M, N, P, Q et R, contenues dans ces équations, sont données par les équations suivantes :

$$(12)\quad \begin{cases} G = S\left[\pm\frac{mr}{2}\cos^2\alpha\, f(r)\right], \\ H = S\left[\pm\frac{mr}{2}\cos^2 6\, f(r)\right], \\ I = S\left[\pm\frac{mr}{2}\cos^2\gamma\, f(r)\right]; \\ L = S\left[\frac{mr}{2}\cos^4\alpha\, f(r)\right], \\ M = S\left[\frac{mr}{2}\cos^4 6\, f(r)\right], \\ N = S\left[\frac{mr}{2}\cos^4\gamma\, f(r)\right]; \\ P = S\left[\frac{mr}{2}\cos^2 6\cos^2\gamma\, f(r)\right], \\ Q = S\left[\frac{mr}{2}\cos^2\gamma\cos^2\alpha\, f(r)\right], \\ R = S\left[\frac{mr}{2}\cos^2\alpha\cos^2 6\, f(r)\right], \end{cases}$$

dans lesquelles on a mis, pour abréger,

$$f(r) = r\mathrm{f}'(r) - \mathrm{f}(r).$$

m est la masse d'une molécule, r la distance de deux molécules quelconques, $\mathrm{f}(r)$ une fonction inconnue de cette distance, et la somme S s'étend à toutes les molécules comprises dans la sphère d'activité d'une molécule; il faudra prendre les signes + ou —, selon que la force extérieure tendra à produire une dilatation ou une compression.

Dans les corps homogènes, on peut toujours supposer toutes les molécules distribuées de la même manière par rapport à trois plans menés par l'une d'elles parallèlement aux plans coordonnés; on aura donc

(13) $$G = H = I, \quad L = M = N, \quad P = Q = R,$$

et par suite, comme le fait voir M. Cauchy,

(14) $$L = 3R.$$

Mais le rapport entre G et entre L et R depend évidemment de la nature de la fonction $\mathrm{f}(r)$: ce rapport ne pourra donc pas être déterminé à priori; mais il faudra, pour cela, avoir recours à l'expérience.

Pour que les équations générales auxquelles on arrive ici coïncident avec celles que l'on déduit de la considération des corps comme des masses continues, il faut mettre

(15) $$k = 2(R + G)\Delta; \quad K = (R - G)\Delta.$$

Nous avons vu que, suivant la théorie de Navier et de Poisson, on a

$$k = 2K, \quad \text{d'où} \quad R + G = R - G.$$

La quantité G devrait donc être négligeable par rapport à la quantité désignée par R; ce qui entraîne un grand nombre d'hypothèses sur la nature de la fonction $\mathrm{f}(r)$, hypothèses suivant lesquelles il deviendrait presque impossible de concevoir le mode d'action de cette force.

Mais nous venons de démontrer que l'on a réellement

$$k = K;$$

donc

$$2(R + G) = R - G,$$

et

(16) $$R = -3G.$$

En combinant les équations (12), (13) et (14), nous avons

$$S\left[\pm\frac{mr}{2}f(r)\right] = 3G,$$

et

$$S\left[\frac{mr}{2}f(r)\right] = S\left[\frac{mr}{2}(\cos^2\alpha + \cos^2 6 + \cos^2\gamma)^2 f(r)\right]$$
$$= 3L + 6R = 15R.$$

En ayant égard à l'équation (16), on a

$$S\left[\frac{mr}{2}f(r)\right] = -15S\left[\pm\frac{mr}{2}f(r)\right],$$

et l'on satisfait à cette équation en mettant

(17) $$f(r) = r^{-14}.$$

La *force moléculaire* décroît donc en raison inverse de la *quatorzième puissance* de la *distance*.

Nous avons, en outre,

(18) $$k = -\frac{4}{3}\Delta S\left[\pm\frac{m}{2}r^{-13}\right].$$

En substituant les équations (13), (14), (15) et (16) dans les équations (10) et (11), on trouve

(19) $$\begin{cases} P_1 = R_3 = \frac{k}{2}\left(\frac{d\zeta}{dx} + \frac{d\xi}{dz}\right), \\ P_2 = Q_3 = \frac{k}{2}\left(\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\right), \\ Q_1 = R_2 = \frac{k}{2}\left(\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\right), \end{cases}$$

$$(20)\quad \begin{cases} P_3 = k\left(2\dfrac{d\xi}{dx} + \dfrac{d\eta}{dy} + \dfrac{d\zeta}{dz}\right), \\ Q_2 = k\left(\dfrac{d\xi}{dx} + 2\dfrac{d\eta}{dy} + \dfrac{d\zeta}{dz}\right), \\ R_1 = k\left(\dfrac{d\xi}{dx} + \dfrac{d\eta}{dy} + 2\dfrac{d\zeta}{dz}\right), \end{cases}$$

et, en substituant ces valeurs dans les équations (9), et remarquant que l'on a

$$\upsilon = \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz},$$

on obtient les équations générales de l'équilibre et du mouvement :

$$(21)\quad \begin{cases} X + \rho^2\left[\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{d^2\xi}{dx^2} + \dfrac{d^2\xi}{dy^2} + \dfrac{d^2\xi}{dz^2}\right) + \dfrac{3}{4}\dfrac{d\upsilon}{dx}\right] = 0 \text{ pour l'équilibre}, \\ \qquad = \dfrac{d^2\xi}{dt^2} \text{ p. le mouvem.}; \\ Y + \rho^2\left[\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{d^2\eta}{dx^2} + \dfrac{d^2\eta}{dy^2} + \dfrac{d^2\eta}{dz^2}\right) + \dfrac{3}{4}\dfrac{d\upsilon}{dy}\right] = 0 \text{ pour l'équilibre}, \\ \qquad = \dfrac{d^2\eta}{dt^2} \text{ p. le mouvem.}; \\ Z + \rho^2\left[\dfrac{1}{4}\left(\dfrac{d^2\zeta}{dx^2} + \dfrac{d^2\zeta}{dy^2} + \dfrac{d^2\zeta}{dz^2}\right) + \dfrac{3}{4}\dfrac{d\upsilon}{dz}\right] = 0 \text{ pour l'équilibre}, \\ \qquad = \dfrac{d^2\zeta}{dt^2} \text{ p. le mouvem.}; \end{cases}$$

dans lesquelles on a mis

$$\rho^2 = \frac{2k}{\Delta}.$$

Nous pourrons maintenant appliquer ces équations à plusieurs cas particuliers, qui ont déjà été traités soit par Poisson, soit par MM. Lamé et Clapeyron, et nous choisirons de préférence les problèmes qui ont de l'importance par leurs applications.

Équilibre d'un filet élastique.

Soient P′ la tension d'un filet élastique homogène en chacun de ces points, δ la dilatation de son élément ds en vertu de cette force; on a, généralement (1),

$$\delta = \frac{d\xi}{dx}\frac{dx^2}{ds^2} + \frac{d\eta}{dy}\frac{dy^2}{ds^2} + \frac{d\zeta}{dz}\frac{dz^2}{ds^2} + \left(\frac{d\xi}{dy} + \frac{d\eta}{dx}\right)\frac{dxdy}{ds^2}$$
$$+ \left(\frac{d\xi}{dz} + \frac{d\zeta}{dx}\right)\frac{dxdz}{ds^2} + \left(\frac{d\eta}{dz} + \frac{d\zeta}{dy}\right)\frac{dydz}{ds^2}.$$

Mais nous avons

$$P_1 = P'\frac{dxdz}{ds^2},\quad P_2 = P'\frac{dydx}{ds^2},\quad Q_1 = P'\frac{dydz}{ds^2},$$

et, en ayant égard aux équations (19), il vient

$$k\delta = k\left(\frac{d\xi}{dx}\frac{dx^2}{ds^2} + \frac{d\eta}{dy}\frac{dy^2}{ds^2} + \frac{d\zeta}{dz}\frac{dz^2}{ds^2}\right)$$
$$+ 2P'\left(\frac{dx^2dy^2 + dx^2dz^2 + dy^2dz^2}{ds^4}\right).$$

Nous avons de même les équations

$$P_3 = P'\frac{dx^2}{ds^2},\quad Q_2 = P'\frac{dy^2}{ds^2},\quad R_1 = P'\frac{dz^2}{ds^2}.$$

En combinant ces dernières avec les équations (20), on trouve

$$\frac{d\xi}{dx} = \frac{P'}{k}\left(\frac{3\,dx^2 - dy^2 - dz^2}{4\,ds^2}\right),$$
$$\frac{d\eta}{dy} = \frac{P'}{k}\left(\frac{-\,dx^2 + 3\,dy^2 - dz^2}{4\,ds^2}\right),$$
$$\frac{d\zeta}{dz} = \frac{P'}{k}\left(\frac{-\,dx^2 - dy^2 + 3\,dz^2}{4\,ds^2}\right),$$

et, en substituant,

$$k\delta = P'\left\{\begin{array}{l}\frac{3}{4}\left(\frac{dx^4 + dy^4 + dz^4}{ds^4}\right)\\ +\frac{3}{2}\left(\frac{dx^2dy^2 + dx^2dz^2 + dy^2dz^2}{ds^4}\right)\end{array}\right\} = \frac{3}{4}P'.$$

On revient ainsi à l'équation (5).

---

(1) Poisson, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome VIII, page 429.

Équilibre d'un cylindre à bases planes.

Supposons que le corps élastique soit un cylindre creux à bases planes, et appelons

r et r' les rayons de sa paroi intérieure et extérieure;
p et p' les excès des pressions intérieures et extérieures sur la pression atmosphérique;
h la hauteur intérieure du cylindre;
$u = \pi r^2 h$ son volume intérieur;
Δu le changement de ce volume;
c la compressibilité cubique de la substance du cylindre;

et mettons $m = \frac{r^2}{r'^2 - r^2}$.

Soit ρ le rayon d'un point quelconque du cylindre sous la seule pression de l'atmosphère, et supposons qu'il devienne $\rho + \rho\varphi$ sous l'action des forces p et p'; nous aurons

$$\rho^2 = x^2 + y^2, \quad \xi = \varphi x, \quad \eta = \varphi y, \quad \zeta = \gamma z,$$

En substituant dans les équations (21) les valeurs de

$$\upsilon, \ \frac{d^2\zeta}{dx^2}, \ \frac{d^2\eta}{dy^2} \ \text{et} \ \frac{d^2\xi}{dz^2},$$

et en intégrant, on trouve

$$\varphi = \alpha + \frac{\beta}{\rho^2}$$

et

$$\upsilon = \gamma + 2\alpha,$$

dans lesquelles il reste à déterminer les valeurs des trois constantes α, β, γ.

Pour l'équilibre des deux surfaces convexes et des deux

bases du cylindre, nous avons les équations

$$\left\{\begin{array}{ll} (a) & p + k\left(3\alpha - \dfrac{\beta}{r^2} + \gamma\right) = 0, \\ (b) & p' + k\left(3\alpha - \dfrac{\beta}{r'^2} + \gamma\right) = 0, \\ (c) & pm - p'(m+1) - 2k(\alpha + \gamma) = 0\,; \end{array}\right.$$

d'où l'on tire

$$\alpha = \gamma = \frac{pr^2 - p'r'^2}{4k(r'^2 - r^2)}, \quad \beta = \frac{(p - p')r^2 r'^2}{k(r'^2 - r^2)},$$

$$\varphi = \frac{\rho^2(pr^2 - p'r'^2) + 4(p - p')r^2 r'^2}{4k(r'^2 - r^2)\rho^2}\,;$$

pour $\rho = r$,

$$\varphi = \frac{1}{4k}\left[pm - p'(m+1) + 4(p - p')(m+1)\right],$$

et puisque, suivant l'équation (3), nous avons $c = \frac{1}{k}$, on trouve

$$(22) \qquad \Delta u = uc\left\{\frac{3}{4}\left[pm - p'(m+1)\right] + 2(p - p')(m+1)\right\}.$$

Soit maintenant, à la place d'un cylindre à bases planes, un tube invariablement fixé par un de ses bouts, et portant à l'autre bout une tubulure plus large; supposons que ce tube, rempli de liquide ou de gaz, serve à transmettre une pression dans l'intérieur d'un réservoir fermé.

On aura les mêmes équations que dans le cas précédent, à l'exception de l'équation (c). En effet, la pression extérieure n'agira plus que sur la surface convexe extérieure, et la pression intérieure, qui, au lieu d'allonger le tube, tendra à le comprimer dans le sens de son axe, agira sur toute la section de la partie solide du tube.

On aura donc, en place de l'équation (c), la suivante :

$$(d) \qquad p + 2k(\alpha + \gamma) = 0.$$

En combinant cette équation avec les équations (a) et (b),

on trouve

$$\alpha = \frac{1}{4k}\left[\frac{2(p-p')r'^2}{r'^2-r^2} - p\right],$$

$$\gamma = -\frac{1}{4k}\left[\frac{2(p-p')r'^2}{r'^2-r^2} + p\right].$$

Dans les expériences auxquelles nous appliquerons ce calcul, le tube n'est soumis extérieurement qu'à la pression atmosphérique; nous aurons donc $p' = 0$ et

$$\alpha = \frac{p}{4k}\left(\frac{r'^2+r^2}{r'^2-r^2}\right),$$

$$6 = \frac{p}{k}\left(\frac{r^2 r'^2}{r'^2-r^2}\right),$$

$$\gamma = -\frac{p}{4k}\left(\frac{3r'^2-r^2}{r'^2-r^2}\right),$$

$$\varphi = \frac{p}{4k}\,\frac{\rho^2(r'^2+r^2)+4r^2r'^2}{(r'^2-r^2)\rho^2};$$

pour $\rho = r$,

$$\varphi = \frac{p}{4k}(6m+5),$$

et

(23) $$\Delta u = ucp\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right).$$

Si le tube est gradué, nous pourrons prendre pour u la capacité intérieure d'un degré; $u + \Delta u$ sera alors sa capacité sous l'action de la force p; u, c et m étant ordinairement de très-petites quantités, Δu restera très-petit aussi, même pour des valeurs considérables de p.

Remarquons encore que si l'on fait disparaître la capacité intérieure du cylindre en mettant $r = 0$, on aura

Dans le cylindre à bases planes. . $p = \sigma$ et $\gamma = -\frac{p'}{4k}$,

Dans le tube. . . . . $p' = 0$ et $\gamma = -\frac{3}{4}\frac{p}{k}$;

résultats identiques d'après les équations (5) et (8).

Équilibre d'une sphère.

Soient

$C = \frac{1}{k}$ la compressibilité cubique de la substance de la sphère;

R et R′ les rayons des parois internes et externes;

P et P′ les quantités dont les pressions qui agissent sur ces deux surfaces excèdent la pression atmosphérique;

$V = \frac{4}{3}\pi R^3$ la capacité intérieure de la sphère sous la pression atmosphérique;

ΔV le changement de cette capacité, par suite de l'action des forces P et P′;

et mettons $N = \frac{R^3}{R'^3 - R^3}$.

Soit ρ le rayon d'un point quelconque de la partie pleine de la sphère : si après le changement de forme il devient $\rho + \rho\varphi$, nous aurons

$$\xi = \varphi x, \quad \eta = \varphi y, \quad \zeta = \varphi z, \quad \rho^2 = x^2 + y^2 + z^2;$$

en substituant ces valeurs dans les équations (21), il vient

$$\frac{d^2\varphi}{d\rho^2} + \frac{4}{\rho}\frac{d\varphi}{d\rho} = 0,$$

d'où, en intégrant,

$$(a) \qquad \varphi = \gamma + \frac{6}{\rho^3}.$$

Pour les deux surfaces on a

$$(b) \qquad P + 2k\left(2\gamma - \frac{6}{R^3}\right) = 0,$$

$$(c) \qquad P' + 2k\left(2\gamma - \frac{6}{R'^3}\right) = 0,$$

et, par suite,

$$6 = \frac{(P - P')R^3R'^3}{2k(R'^3 - R^3)}, \quad \gamma = \frac{PR^3 - P'R'^3}{4k(R'^3 - R^3)},$$

$$\varphi = \frac{\rho^3(PR^3 - P'R'^3) + 2(P - P')R^3R'^3}{4k(R'^3 - R^3)\rho^3};$$

pour $\rho = r$,

$$\varphi = \frac{1}{4k} [PN - P'(N+1) + 2(P - P')(N+1)],$$

et

$$(24) \quad \Delta V = \frac{3}{4} CV [PN - P'(N+1) + 2(P - P')(N+1)].$$

Pour une sphère pleine, on a

$$R = 0, \quad P = 0,$$

et

$$\varphi = -\frac{P'}{4k};$$

ce qui est conforme à l'équation (8).

Nous pourrons nous servir de ces formules pour déterminer les compressibilités cubiques des piézomètres employés par M. Regnault, dans ses recherches sur la compressibilité des liquides.

Chacune de ces expériences se compose de trois observations faites :

1°. Sous la pression intérieure;

2°. Sous la pression extérieure;

3°. Sous les pressions intérieure et extérieure à la fois.

La pression extérieure n'agit que sur la paroi extérieure du piézomètre, tandis que la pression intérieure s'exerce à la fois sur la paroi intérieure du piézomètre et sur la surface intérieure et le sommet du tube gradué qui sert à la mesure des changements de volume.

Soient donc

α la capacité intérieure de 1 degré du tube;

c la compressibilité cubique de sa substance;

r et r' les rayons de sa paroi interne et externe;

μ la compressibilité du liquide contenu dans les piézomètres;

h, h', h'' les changements de hauteur de la colonne liquide dans ces trois observations;

$\omega, \omega', \omega''$ les changements apparents de volume du liquide.

On aura

$$(25)\quad \begin{cases} \omega = h\alpha\left[1 + cP\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)\right], \\ \omega' = h'\alpha, \\ \omega'' = h''\alpha\left[1 + cP\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)\right], \end{cases}$$

$$\text{et pour } P' = 0 : \quad \Delta V = \frac{CPV}{4}(9N + 6);$$

$$\text{pour } P = 0 : \quad \Delta V' = -\frac{CP'V}{4}\,9(N + 1);$$

$$\text{pour } P = P' : \quad \Delta V'' = -\frac{3}{4}CPV;$$

d'où

$$\Delta V = \Delta V'' - \Delta V'.$$

Mais en n'ayant égard qu'à la valeur absolue de ces quantités,

$$\omega = \mu PV + \Delta V, \quad \omega' = \Delta V', \quad \omega'' = \mu PV - \Delta V'';$$

donc

$$(26)\quad \begin{cases} \omega = \omega' + \omega'', \\ C = \frac{1}{PV}\,\frac{4}{9}\,\frac{\omega'}{N + 1}, \\ \mu = \frac{1}{PV}\left(\omega'' + \frac{1}{3}\,\frac{\omega'}{N + 1}\right), \end{cases}$$

et, en substituant les valeurs de ω, ω', ω'',

$$(27)\quad \begin{cases} c = \dfrac{h' + h'' - h}{P(h - h'')\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)}, \\ C = \frac{\alpha}{PV}\left[\frac{4}{9}\,\frac{h'}{N + 1}\right], \\ \mu = \frac{\alpha}{PV}\left[\frac{h'h''}{h - h''} + \frac{1}{3}\cdot\frac{h'}{N + 1}\right]. \end{cases}$$

On pourra appliquer les équations (26) lorsqu'on

connaîtra d'avance la valeur de c; la première de ces équations servira alors à contrôler le degré d'exactitude des expériences. Nous nous servirons de la seconde, qui reste la même dans les formules (26) et (27), pour déterminer la compressibilité cubique du cuivre et du laiton, dont étaient faits les deux piézomètres sphériques de M. Regnault.

Dans le tableau suivant :

P est la pression en atmosphères qui agissait sur la paroi extérieure du piézomètre;

$a' = \frac{h'}{P}$ le changement de niveau en degrés pour chaque pression ramené à la pression de 1 atmosphère ;

C la compressibilité cubique de la matière.

Nous aurons donc

$$C = \frac{\alpha}{V} \frac{4}{9} \frac{a'}{N+1}.$$

Tableau n° XII. — *Sphère en cuivre rouge.*

$V = 109^{cc},11$; $N = 12,592$; $\frac{\alpha}{V} = 0,000006947$.

P.	a'.	C.
2,8017	5,762	0,0000013089
4,3687	5,821	0,0000013223
5,6753	5,906	0,0000013416
6,4507	5,912	0,0000013430
7,8206	6,043	0,0000013728
Moyenne..........		0,0000013377

Mais nous avons

$$k = \frac{1}{C}, \quad q = \frac{4}{3} k,$$

d'où

$$q = \frac{4}{3} \frac{1}{C};$$

d'où l'on déduit

$$k = 747552 \text{ atmosphères par centimètre carré},$$
$$= 769978 \text{ kilogrammes par centimètre carré},$$

et

$$q = \frac{4}{3} k = 10266 \text{ kilogrammes par millim. carré}.$$

Les expériences d'allongement ont donné pour le cuivre recuit (1),

$$q = 10519.$$

D'après l'ancienne formule, on a

$$q = \frac{5}{2} k, \quad k = \frac{3}{5} \frac{1}{C};$$

d'où

$$q = \frac{3}{2} \frac{1}{C};$$

ce qui donne $q = 11550$, valeur beaucoup trop grande, comme l'a déjà remarqué M. Regnault.

Le coefficient moyen que nous venons de déduire des expériences de compression est encore un peu inférieur à celui qui provient de l'allongement; ce qui devait être. En effet, dans le tableau ci-dessus, les valeurs de a' et de C augmentent avec la pression, ce qui prouve qu'il y a eu de petits changements de forme permanents. En calculant d'après la première de ces valeurs, qui correspond à une pression assez petite pour que ces changements de forme fussent encore insensibles, on a

$$q = 10492,$$

valeur qui coïncide presque avec celle du coefficient trouvé par l'allongement.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 421.

Tableau n° XIII. — *Sphère en laiton.*

$V = 102^{cc},71$; $N = 13,122$; $\frac{\alpha}{V} = 0,000007380$.

P.	a'.	C.
1,5834	6,357	0,0000014765
2,4282	6,349	0,0000014746
3,2233	6,433	0,0000014942
4,0229	6,407	0,0000014881
4,7319	6,358	0,0000014767
5,5731	6,377	0,0000014811
6,3860	6,329	0,0000014700
7,1857	6,312	0,0000014660
8,4369	6,355	0,0000014760
9,1515	6,391	0,0000014844
Moyenne............		0,0000014788

La moyenne donne

$k = 676\,224$ atmosphères par centimètre carré,
$= 696\,511$ kilogrammes par centimètre carré,
$q = 9286,8$ kilogrammes par millim. carré.

On a trouvé par l'allongement sur un fil de laiton de Berlin (1),

$$q = 9277.$$

L'ancienne formule donne

$$q = 10447,6.$$

Équilibre d'un cylindre à bases hémisphériques.

Soient

C la compressibilité de la substance ;
P et P' les pressions intérieures et extérieures ;
R et R' les rayons intérieurs et extérieurs de la partie cylindrique ;

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 598.

R_1 et R'_1 les rayons intérieurs et extérieurs de la partie sphérique;

$M = \frac{R^2}{R'^2 - R^2}$, $N = \frac{R_1^3}{R'^3_1 - R_1^3}$;

U et V les capacités intérieures de ces deux parties;

$W = U + V$ la capacité totale du réservoir.

Soient

c, r, r' m, u, α, h, h', h'', ω, ω', ω'', a, a', a'' et μ définis comme ci-dessus;

on trouve, en combinant les équations (22) et (24),

$$(28)\quad \Delta W = \frac{3}{4} C \left\{ \begin{array}{l} U\left[PM - P'(M+1) + \frac{8}{3}(P - P')(M+1)\right] \\ + V[PN - P'(N+1) + 2(P-P')(N+1)] \end{array} \right\}.$$

Les valeurs de ω, ω', ω'' sont données par les équations (25), et l'on aura:

$$\text{Pour } P' = 0: \quad \Delta W = \frac{3}{4} CP \left[U\left(\frac{11M + 8}{3}\right) + V(3N + 2) \right];$$

$$\text{Pour } P = 0: \quad \Delta W' = -\frac{3}{4} CP' \left[U\frac{11}{3}(M + 1) + V\,3(N + 1) \right];$$

$$\text{Pour } P = P': \quad \Delta W'' = -\frac{3}{4} CPW;$$

d'où

$$\Delta W = \Delta W'' - \Delta W'.$$

On a

$$\omega = \mu PW + \Delta W, \quad \omega' = \Delta W', \quad \omega'' = \mu PW - \Delta W''.$$

Donc, en ne prenant que les valeurs absolues de ces quantités,

$$(29)\quad \left\{ \begin{array}{l} \omega = \omega' + \omega'', \\ C = \frac{1}{P}\left[\frac{4\omega'}{U\,11(M+1) + V\,9(N+1)}\right], \\ \mu = \frac{1}{P}\left[\frac{\omega''}{W} + \frac{3\omega'}{U\,11(M+1) + V\,9(N+1)}\right]; \end{array} \right.$$

ou, en substituant les valeurs de ω, ω' et ω'',

$$(30)\quad \left\{ \begin{aligned} c &= \frac{1}{P} \frac{h' + h'' - h}{(h - h'')\left(\frac{5}{2}m + \frac{7}{4}\right)}, \\ C &= \frac{\alpha}{P}\left[\frac{4h'}{U\,11\,(M+1) + V\,9\,(N+1)}\right], \\ \mu &= \frac{\alpha}{P}\left[\frac{h'h''}{W(h-h'')} + \frac{3h'}{U\,11\,(M+1) + V\,9\,(N+1)}\right]. \end{aligned} \right.$$

Pour trouver la compressibilité du réservoir en verre ordinaire, employé par M. Regnault, on a

$$C = \frac{4\alpha a'}{U\,11\,(M+1) + V\,9\,(N+1)}.$$

Tableau n° XIV. — *Cylindre à bases hémisphériques en verre ordinaire.*

$U = 75{,}459 \qquad M = 3{,}6264;$
$V = 5{,}172 \qquad N = 2{,}2626;$
$W = 80{,}631 \qquad \alpha = 0{,}00075801.$

P.	a'.	C.
2,53676	3,006	0,0000022831
3,31144	3,027	0,0000022991
4,64252	3,004	0,0000022816
5,96012	3,010	0,0000022862
6,77075	3,006	0,0000022831
7,57360	3,032	0,0000023029
8,57710	3,026	0,0000022983
9,34590	3,007	0,0000022839
10,48480	3,014	0,0000022892
Moyenne............		0,0000022897

$k = 436\,738$ atmosphères par centimètre carré,
$= 449\,840$ kilogrammes par centimètre carré,
$q = 5997{,}9$ kilogrammes par millimètre carré.

Les expériences d'allongement ont donné, pour le verre

fin à base de soude (1),

$$q = 6040.$$

L'ancienne formule donne

$$q = 6747,6.$$

M. Œrsted (2) a fait une expérience pour contrôler l'exactitude de la formule à l'aide de laquelle on déduit la compressibilité absolue d'un liquide de sa compressibilité apparente. Après avoir déterminé la compressibilité apparente de l'eau dans un piézomètre en verre, il a substitué à ce dernier une bouteille en plomb. M. Œrsted, en se servant de la valeur du coefficient d'élasticité du plomb, donnée par Tredgold, trouve que l'on aurait dû avoir une compressibilité apparente négative, c'est-à-dire qu'elle aurait dû offrir une apparence de dilatation dans ce dernier appareil. Mais l'expérience ne lui a donné qu'une augmentation de la compressibilité apparente égale à 2 millionièmes du volume de l'eau; d'où il conclut que la matière de l'enveloppe est sans influence sur la compressibilité apparente du liquide.

Mais nous venons de voir que la compressibilité cubique du verre ordinaire est 0,0000022897; le coefficient d'élasticité du plomb pur est, en chiffre rond, $= 1800$ kilogrammes par millimètre carré; d'où $C = 0,0000076297$ pour le plomb et pour la pression de 1 atmosphère par centimètre carré. Les expériences ayant été faites par pression extérieure et intérieure à la fois, et ramenées à l'unité de pression et de volume, on a la compressibilité apparente $\omega'' = \mu - \frac{3}{4}C$; donc, pour le piézomètre:

en verre.... $\omega'' = \mu - 0,0000017172$,

en plomb .. $\omega'' = \mu - 0,0000057222$.

La compressibilité apparente devrait donc être de 4 mil-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 137.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVIII, page 327.

lionièmes à peu près plus grande dans le piézomètre en verre que dans celui en plomb, et cette différence a pu être beaucoup plus petite encore, si le piézomètre de M. Œrsted était en cristal, ou si, ce qui est probable, le plomb de la bouteille n'était pas exempt d'alliage.

On voit que le désaccord entre la formule et l'expérience est, dans ce cas même, assez petit pour pouvoir être attribué à quelque cause d'erreur, telle qu'une petite déformation permanente de la bouteille de plomb.

Il sera facile de traiter et de résoudre de la même manière tous les autres problèmes qui concernent l'équilibre des corps solides.

De la vitesse du son.

Le coefficient ν qui est contenu dans les équations (21) est, comme on sait, l'expression de la vitesse du son dans une masse indéfinie ou dans une sphère; on a donc

$$\nu = \sqrt{\frac{2k}{\Delta}} = \sqrt{\frac{3}{2}\frac{q}{\Delta}}.$$

Soit ν_1 la vitesse du son dans un filet ou dans une barre élastique; on trouve, au moyen des équations du mouvement, et en ayant égard à l'équation (5),

$$\nu_1 = \sqrt{\frac{P'}{\delta\Delta}} = \sqrt{\frac{q}{\Delta}}.$$

La vitesse du son dans une sphère ou dans une masse illimitée est à sa vitesse dans un filet ou dans une barre de la même substance comme $\sqrt{\frac{3}{2}}$ est à 1.

Tous ces développements ont été faits sous la supposition que l'équation (3) subsiste rigoureusement dans tous les corps solides. Mais, sans parler des effets de l'écrouissage et de l'imparfaite homogénéité des corps sur lesquels nous pouvons opérer, il est possible que cette équation reçoive de légères modifications, suivant la nature de la substance.

δ et v étant dans chaque cas donnés par l'expérience, on trouvera, à l'aide de la formule (2), le rapport entre K et k.

Dans mes expériences sur le laiton, K est toujours un peu plus grand que k.

On aura, généralement,

$$v^2 = \frac{k + K}{\Delta}, \quad v_1^2 = \frac{k(k + 3K)}{\Delta(k + 2K)}.$$

Mais il faudra d'autres recherches encore pour constater si de pareilles différences existent dans tous les corps et à toutes les températures, et si elles ne pourraient pas servir à expliquer le désaccord que l'on trouve pour une même barre entre les vitesses données par les vibrations et celles que l'on déduit de l'allongement. Dans ce cas, l'hypothèse de l'accélération du son par la chaleur dégagée pendant les vibrations deviendrait inutile. Cette question sera l'objet d'autres Mémoires dans lesquels j'essayerai aussi d'appliquer les mêmes principes à l'étude de l'équilibre et du mouvement des liquides et des gaz.

RECHERCHES SUR LA NATURE ET LA COMPOSITION DES SULFATES MIXTES DU COMMERCE;

PAR M. JULES LEFORT.

Sous les noms de *sulfate mixte*, *vitriol mixte*, *vitriol Salzbourg* et *vitriol mixte Chypre*, on désigne, dans le commerce, plusieurs espèces de sels que l'on emploie, depuis un certain nombre d'années, pour la teinture en noir et pour le chaulage des grains.

On les divise en deux sortes parfaitement distinctes :

1°. En vitriol Salzbourg;

2°. En vitriol mixte Chypre.

Dans le vitriol Salzbourg, l'analyse constate la présence des sulfates de cuivre et de fer; et dans le vitriol mixte

Chypre, celle des sulfates de cuivre, de zinc et de fer.

Ces sels sont généralement regardés, dans le commerce, comme des mélanges, en proportions variables, des sels que je viens de nommer.

L'examen que j'en ai fait m'a amené à reconnaître qu'ils se rattachaient l'un et l'autre à deux sulfates doubles de la série magnésienne, et qu'ils pouvaient se représenter par la formule

$$(So^3, MO + 3(So^3 MO) + 28, HO.$$

Les combinaisons que forment entre eux les sulfates de cuivre, de fer et de zinc ont été signalées, pour la première fois, par M. Beudant, dans son Mémoire *sur l'importance relative des formes cristallines*.

Ce chimiste a remarqué qu'en mélangeant du sulfate de cuivre avec du sulfate de fer, il obtenait constamment des cristaux qui avaient la forme du sulfate de fer, pourvu qu'ils en continssent au moins 9 à 10 centièmes.

Il obtint, de la même manière, des cristaux qui avaient la forme du sulfate de fer, en mêlant des sulfates de cuivre, de fer et de zinc, et trouva, par l'analyse, qu'un tel mélange était composé de 75 centièmes de sulfate de zinc, 21 centièmes de sulfate de cuivre, et de 4 centièmes de sulfate de fer.

Il explique alors la formation de ces cristaux par les sulfates de cuivre et de zinc, groupés ensemble par le sulfate de fer, duquel dépend uniquement la forme cristalline, et il les désigne sous le nom de *mélange chimique*, pour les différencier de ceux qui se forment en proportions définies.

M. Wollaston (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome VII, page 393) ne pense pas que l'on puisse attribuer la formation des sels décrits par M. Beudant, au sulfate de fer; car il est parvenu à obtenir des cristaux qui avaient la forme de ce dernier, en mélangeant diverses proportions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, tous les deux parfaitement exempts de fer.

Ce résultat fut confirmé quelques années après par M. Mitscherlich.

Selon M. Wollaston, il existe dans ces sels une union chimique intime, et il admet difficilement que des corps transparents comme le sont les sulfates de cuivre, de fer et de zinc, puissent être regardés comme de simples mélanges.

Toutes les recherches que j'ai faites viennent s'accorder avec les idées émises par MM. Beudant et Wollaston.

L'étude de ces différents sels montrera dans quelles circonstances on obtient des mélanges ou des combinaisons.

Vitriol Salzbourg.

Le vitriol Salzbourg, ou mieux le sulfate double de cuivre et de fer, se fabrique en France depuis une vingtaine d'années environ. Paris, Vienne (Dauphiné) et Bouxwiller sont les principaux endroits dont le commerce le tire (1).

La composition de ce sel varie selon les fabriques, et sa valeur commerciale est d'autant plus grande, qu'il contient plus de sulfate de cuivre; aussi le divise-t-on en vitriol un aigle, deux aigles et trois aigles.

Le vitriol deux aigles contient plus de sulfate de cuivre que le vitriol un aigle, et la variété trois aigles en cuivre est plus riche que les deux premiers.

Ces sels s'obtiennent en grillant à l'air des minerais de cuivre et de fer, ou bien encore en oxydant du cuivre et du fer, par le moyen de la chaleur; les oxydes qui en résultent sont ensuite traités par de l'acide sulfurique étendu d'eau. Les liqueurs, convenablement rapprochées, laissent déposer les cristaux par le refroidissement.

Tels sont, du moins, les procédés généraux employés pour leur préparation; mais il en existe d'autres qui pa-

(1) Je dois quelques renseignements pour le sujet qui nous occupe à M. Schattenmann, directeur de la fabrique de Bouxwiller, et à M. Marmonnier, pharmacien à Vienne. Qu'ils veuillent bien recevoir ici mes remercîments.

raissent tenir : 1° aux quantités de cuivre et de fer qu'il convient de mettre en présence ; 2° au degré de concentration à donner aux liqueurs, et que les fabricants se gardent bien de divulguer, en raison de la supériorité de leurs produits sur ceux d'autres localités. C'est ainsi qu'il existe de grandes différences, et dans la valeur commerciale, et dans la composition chimique, entre les vitriols que l'on fabrique à Paris, par exemple, et ceux qui viennent de Bouxwiller.

Les vitriols fabriqués à Paris ne sont, pour la plupart, que des mélanges en proportions très-variables de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, et ils cristallisent tous de la même manière que ce dernier sel ; tandis que ceux que l'on prépare à Bouxwiller possèdent une forme cristalline et une composition parfaitement définies.

C'est aussi à l'examen de ces derniers que je me suis plus spécialement attaché.

Plusieurs analyses exécutées avec des échantillons régulièrement cristallisés, m'ont donné :

	1 aigle.		2 aigles.		3 aigles.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
So^3...	28,54	28,17	29,11	29,65	28,91	29,01
CuO..	4,42	4,29	5,13	5,04	6,83	7,02
FeO...	21,83	22,67	20,00	20,40	19,24	18,17
HO...	45,09	44,78	45,77	45,29	45,20	45,42
	99,88	99,91	100,01	100,38	100,18	99,62

Tous ces nombres se rapprochent assez de ceux qui correspondent à la formule

$$So^3, CuO + 3(So^3, FeO) + 28HO,$$

qui conduit aux nombres théoriques :

		En centièmes.
$4So^3$......	2004	28,76
CuO.....	496	7,11
3FeO.....	1317	18,91
28HO.....	3150	45,22
	6967	100,00

Je suis parvenu à préparer ce sel directement, en mélangeant 1 équivalent de sulfate de cuivre avec 3 équivalents de sulfate de fer. Les cristaux que j'ai obtenus avaient une forme et une composition identiques à ceux du commerce.

L'analyse, en effet, a donné les résultats suivants :

Dosage de l'acide sulfurique (1).

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfuriq.	En centièmes.
4,128	3,551	1,220	29,55
4,770	4,0565	1,394	29,23

Dosage de l'oxyde de cuivre.

Substance.	Oxyde de cuivre.	En centièmes.
2,176	0,0165	7,54
1,850	0,0142	7,67

Dosage de l'oxyde de fer.

Substance.	Peroxyde de fer.	Protoxyde de fer.	En centièmes.
1,307	0,2683	0,2408	18,42
1,611	0,3310	0,297	18,43

Dosage de l'eau.

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
0,9965	0,453	45,45
1,511	0,677	44,80

Soit qu'on le tire du commerce, soit qu'on le prépare artificiellement, le sulfate double de cuivre et de fer cristallise en prismes quadrangulaires à base oblique très-volumineux : il possède un aspect bleu-verdâtre.

Cent parties d'eau, à la température de 7° + 0 en dis-

(1) Il existe dans toutes mes analyses une quantité d'acide sulfurique plus forte que l'indique le calcul, par la raison que l'on est obligé d'aciduler très-légèrement la liqueur qui contient les deux sels, afin de les préserver de l'oxydation. Lorsqu'on prend les sulfates de cuivre et de fer, aussi neutres que possible, la solution ne tarde pas à se troubler et à déposer du sulfate sébasique de fer.

solvent 75 parties. L'eau bouillante en prend une plus grande quantité.

Exposé à l'air, il s'effleurit très-légèrement ; au-dessus de l'acide sulfurique, il perd 17,88 pour 100 d'eau.

Première expérience.	17,98
Deuxième expérience......	17,23

Ces nombres correspondent à 12 équivalents. Sa formule devient alors

$$So^3, Cu\,O + 3\,(So^3\,Fe\,O) + 16\,H\,O.$$

Soumis à la température de 100° + 0, il commence par fondre dans son eau de cristallisation ; et de 100 à 120° + 0 il abandonne 24 équivalents d'eau, ou 38,75 pour 100 :

Première expérience.	37,94
Deuxième expérience......	38,12

et se représente par

$$So^3, Cu\,O + 3\,(So^3, Fe\,O) + 4\,H\,O.$$

Dans cet état, le sel retient encore 6,60 pour 100 d'eau qu'il ne perd qu'à une température supérieure à 300° + 0.

Vitriol mixte Chypre.

Le vitriol mixte Chypre, ou le sulfate double de cuivre et de zinc, est employé depuis quelques années, et surtout dans le midi de la France, pour le chaulage des grains. Quant aux effets qu'on en attend, beaucoup d'agriculteurs pensent qu'il n'agit que par le sulfate de cuivre qu'il contient.

Le commerce le tire des mines de Chessy, où, au dire des fabricants, on l'obtient en exposant à l'air des minerais de cuivre zincifère. Mais ne proviendrait-il pas plutôt du traitement de l'hydrocarbonate de cuivre et de zinc, ou Buratite, que M. Delesse a signalé dernièrement dans ces mines ?

Ce sel se présente en prismes rhomboïdaux obliques très-volumineux et d'un beau bleu clair.

Les analyses que j'ai faites m'ont donné les nombres suivants :

	I.	II.
SO^3.	28,17	28,04
Cu O.	6,42	6,13
Zn O. . . .	19,02	19,95
Fe O. . . .	2,17	1,49
H O.	44,29	44,16
	100,07	99,77

Ces nombres se confondent avec ceux qu'exigerait un sel de la formule

$$SO^3, CuO + 3(SO^3, ZnO) + 28 HO.$$

Je suis arrivé à le produire artificiellement par deux procédés différents :

Lorsqu'on dissout des équivalents égaux de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc, les deux tiers du sulfate de cuivre commencent à se déposer. Si l'on fait évaporer davantage les liqueurs, on obtient des cristaux qui ont la même forme et la même composition que ceux de Chessy.

Mais le meilleur moyen pour l'obtenir pur consiste à mélanger 1 équivalent de sulfate de cuivre avec 3 équivalents de sulfate de zinc, et à laisser former les cristaux au-dessus de l'acide sulfurique.

Les nombres que je vais transcrire ne laisseront aucun doute sur la parfaite identité de ces cristaux avec ceux du commerce.

Dosage de l'acide sulfurique.

Substance.	Sulfate de baryte.	Acide sulfuriq.	En centièmes.
2,2415	1,823	0,6266	27,95
4,268	3,550	1,2201	28,58

Dosage de l'oxyde de cuivre.

Substance.	Oxyde de cuivre.	En centièmes.
2,176	0,014	6,48
2,152	0,0157	7,29

Dosage de l'eau.

Substance.	Perte d'eau.	En centièmes.
1,069.	0,474	44,34
0,678	0,301	44,39

L'oxyde de zinc a été dosé par différence.

La composition de ce sel se représente théoriquement par

		En centièmes.
$4\,So^3$......	2004	27,99
$Cu\,O$.....	496	6,92
$3\,Zn\,O$....	1509	21,19
$28\,H\,O$......	3150	44,00
	7159	100,00

Exposé à l'air, il s'effleurit avec une assez grande facilité; celui du commerce se recouvre d'une couche de sulfate sébasique de fer en raison de la petite quantité de sulfate de fer qu'il contient toujours.

Au-dessus de l'acide sulfurique, ou bien chauffé vers 100 à 120° + 0, il perd 24 équivalents d'eau, ou 37,71 pour 100.

Première expérience......	37,11
Deuxième expérience......	37,60

Il devient alors complétement blanc, et se représente ainsi :

$$So^3, Cu\,O + 3\,(So^3, Zn\,O) + 4\,H\,O.$$

Ce n'est qu'à une température supérieure à 300° + 0 qu'il devient complétement anhydre.

Cent parties d'eau, à la température de 8° + 0, dissolvent 80 parties de ce sel. L'eau bouillante le dissout en toutes proportions.

Le sulfate double de cuivre et de zinc que l'on trouve dans le commerce contient souvent un excès de sulfate de zinc, par rapport au sulfate de cuivre; mais on parvient toujours à l'en débarrasser par une nouvelle dissolution. Le sulfate de zinc excédant cristallise alors à part.

Si, maintenant, on cherche à se rendre compte de la constitution des sels que je viens de décrire, on trouve que les sulfates de cuivre, de fer et de zinc possèdent tous, en se combinant entre eux, une même quantité d'eau ou 7 équivalents.

Déjà M. Mitscherlich avait remarqué qu'en mélangeant des sulfates de cuivre et de fer, il obtenait à l'analyse une quantité d'eau, de manière qu'il pouvait en donner 1 équivalent de plus à chacun de ces deux sels.

Les 5 équivalents d'eau que contient le sulfate de cuivre, les 6 équivalents qui entrent dans la composition des sulfates de nickel, de cobalt, etc., sont-ils les termes extrêmes de l'hydratation de ces sels?

Il est probable que tous les sulfates appartenant au groupe de la magnésie possèdent 7 équivalents d'eau; ceux qui cristallisent avec 5 et 6 équivalents ne seraient alors que des termes d'hydratation particuliers à ces sels; le premier terme, ou 7HO, ne se produisant que dans certaines circonstances, comme sa combinaison avec un autre sulfate magnésien à 7 équivalents d'eau.

On n'ignore pas que l'un des résultats habituels de la combinaison est de donner de la fixité à des groupements instables.

D'après cela, ne serait-on pas en droit d'établir en principe que, si la combinaison des groupements hydriques entre eux tend généralement à diminuer le nombre primitif des équivalents d'eau fixés sur chacun d'eux, leur combinaison peut aussi donner lieu à des groupements mobiles, faciles à détruire, et qui n'ont pas été obtenus plus hydratés autrement jusqu'ici?

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE DES DEUX VITRIOLS DÉCRITS DANS LE MÉMOIRE DE M. LEFORT;

PAR M. J. NICKLÈS.

Les deux sels doubles qui ont été décrits dans ce Mémoire cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal oblique; ils sont isomorphes avec le sulfate de fer à 7 équivalents d'eau.

Les cristaux de sulfate de fer à 3 équivalents de sulfate de fer étaient assez altérés, et n'ont pu être mesurés qu'avec le goniomètre d'application.

Ceux de sulfate de cuivre et de zinc se prêtaient très-bien à l'examen cristallographique; les résultats goniométriques fournis par les cristaux de ce sel sont presque identiques avec ceux que M. G. Rose et Wollaston ont obtenus avec le sulfate de protoxyde de fer à 7 équivalents d'eau.

Les formes de ces deux sels doubles diffèrent de celle de ce dernier sulfate, par leur simplicité. Le sulfate à base de cuivre et de fer ne porte aucune modification; celui à base de cuivre et de zinc n'est modifié que par une face octaédrique qui coupe la base du prisme sous un angle de 119°20'.

M. Beudant et M. Mitscherlich ont, depuis longtemps, constaté cette propriété du sulfate de cuivre, de cristalliser dans la forme du sulfate de fer quand il renferme une certaine quantité de ce dernier.

ÉTUDES DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE FAITES AU MOYEN DE L'ACIDE ARSENIEUX (1);

PAR M. AD. CHATIN.

EXTRAIT.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 6 janvier 1845.)

Conduit, dès le commencement de mes expériences sur les végétaux, à reconnaître de la façon la plus certaine une fonction végétale des plus importantes, signalée par Bruemann et Macaire, dès lors hypothétiquement admise par De Candolle, mais contestée par MM. Unger, Meyen et Walter, et, depuis, généralement rejetée, j'ai dû multiplier mes recherches afin d'en donner une démonstration satisfaisante, et d'apprécier les causes qui en favorisent ou en entravent le jeu. Les propositions suivantes résument les résultats auxquels je suis arrivé.

A. *Effets de l'acide arsénieux sur les végétaux.*

Qu'une plante soit prise au hasard, et qu'après en avoir mis à découvert quelques racines, on l'arrose de plusieurs litres de solution arsenicale à $\frac{1}{2000}$, presque jamais elle ne succombera dans les trois premiers jours de l'expérience, et souvent elle se rétablira après avoir éprouvé de graves symptômes, tels que l'arrêt de sa croissance, la coloration en jaune ou même la dessiccation de ses feuilles.

Sous l'influence de l'arsenic, les tissus des plantes se colorent, et, comme on pouvait s'y attendre, la coloration a d'abord son siége dans les faisceaux fibreux que traversent en abondance les liquides puisés dans le sol. Chez beaucoup de plantes, et notamment dans la balsamine, les cinq fais-

(1) J'ai toujours employé l'acide opaque, que les expériences de M. Bussy viennent de prouver être moins soluble que l'acide vitreux.

ceaux fibreux qui existent sur toute la longueur des mérithalles sont déjà entièrement noirs, que les tissus intermédiaires paraissent encore sains, et que la plante ne semble pas souffrir : de tels faits sont incompatibles avec l'opinion de M. Targioni-Tozzetti (1), suivant laquelle *les plantes vivantes n'absorberaient pas l'acide arsénieux.*

Les effets de ce poison sur les plantes sont d'ailleurs modifiés par diverses conditions *intérieures* et *extérieures*.

L'*âge* a, sur ces effets, une influence moins sensible que le *tempérament*, et les *sexes* ne modifient en rien les phénomènes.

L'*espèce* est, de toutes les conditions propres aux végétaux, celle qui a manifesté l'influence la plus grande. Les phanérogames périssent généralement avant les cryptogames, et les dicotylédones avant les monocotylédones (2). On peut citer, comme les extrêmes de la série, d'un côté le *Mucor mucedo* et le *Penicillum glaucum*, qui croissent sur de l'acide arsénieux humide; de l'autre, la sensitive et la plupart des Légumineuses, que l'arsenic tue souvent en quelques heures.

L'*air agité* hâte l'instant de la mort des plantes fixées encore par leurs racines au sol arsénifère; il tend, au contraire, à faire disparaître les phénomènes toxiques chez celles qui ont été transplantées dans un sol naturel, subséquemment à l'absorption d'une certaine quantité d'acide arsénieux. L'*air en repos* exerce une action inverse de la précédente.

Si l'on considère l'*état hygrométrique de l'air*, on trouve que les effets de l'humidité correspondent à ceux de son repos, et sa sécheresse à son agitation.

L'*eau du sol* modifie à son tour les effets du poison. Si elle est abondante, elle hâte, soit le développement, soit la

(1) *Annales des Sciences naturelles*, 1846.

(2) C'est par erreur que cette proposition se trouve renversée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XX, page 21.

disparition du phénomène toxique, suivant que la plante tient au sol empoisonné, ou a été transplantée après l'absorption du poison.

Une *lumière vive* est toujours nuisible; j'ai même remarqué que chez les plantes inégalement éclairées, le côté tourné vers l'obscurité est constamment le dernier à périr.

L'élévation de la *température* (dans les limites de la végétation possible), fatale aux végétaux qui tiennent au sol rendu arsenical, est favorable à ceux qu'on a portés en terre naturelle, subséquemment à l'absorption du poison. Si le sol, au lieu d'être humide, se rapprochait de l'état de sécheresse, les phénomènes qui précèdent seraient plus ou moins intervertis.

L'*électricité par influence* agissant avec *continuité* retarde l'empoisonnement des plantes au pied desquelles on verse la solution arsenicale; mais dès que de fâcheux symptômes se sont montrés, elle les rend plus graves.

On augmente les effets toxiques en tirant des *étincelles* d'une plante végétant dans un sol arsenical, et l'on diminue alors ces mêmes effets, s'il ne reste plus dans la terre de poison à absorber.

L'action de l'*électricité par influence*, agissant avec intermittence, est nulle ou peu sensible.

Si l'on considère l'*influence actuelle des saisons*, on trouve que l'*été* hâte l'apparition des symptômes de l'empoisonnement, en même temps qu'il les rend plus graves et cependant moins durables; que l'*hiver* a une influence opposée à celle de l'été; que le *printemps* et l'*automne* représentent la moyenne des saisons précédentes.

L'harmonie de ces résultats avec ceux donnés par la chaleur et la lumière (agents qui impriment leur principal caractère aux saisons) conduit à regarder l'influence des saisons comme étant la *résultante* de plusieurs forces représentées par les agents physiques.

Relativement à l'action des *saisons antérieures*, j'arrive

à cette conséquence générale, que chacune de ces saisons imprime aux plantes une modification qui traduit son influence propre, de telle sorte que chez les individus âgés de plusieurs saisons, les phénomènes se compliquent de tous ceux qu'auraient déterminés en particulier les diverses saisons pendant lesquelles ils ont vécu.

B. *Résultats des recherches chimiques.*

Si l'on soumet à l'analyse des plantes végétant dans une terre arrosée la veille de solution arsenicale, on trouve que le poison a été porté par l'absorption dans tous les organes, entre lesquels il se répartit inégalement. Il s'accumule dans le réceptacle des fleurs (*hœlianthus, rudbeckia*); cet arome est encore fort abondant dans les parties foliacées, mais devient de plus en plus rare dans les fruits, les semences, les tiges, les racines et les pétales.

A l'absorption du poison succède son *élimination,* qui est complète lorsque la plante survit assez longtemps. C'est là un fait capital, qui se modifie sous les influences suivantes :

L'*espèce* a une action marquée. Tandis qu'il suffit de six semaines aux lupins et aux haricots pour se débarrasser de tout l'acide arsénieux qu'ils peuvent absorber sans périr, il faut à la plupart des autres herbes dicotylédones de trois à cinq mois pour donner le même résultat, et les monocotylédones retiennent, en général, des traces de poison pendant plus de six mois; le lichen des rennes était encore très-arsenical deux ans après le commencement des expériences.

Le *jeune âge* favorise l'excrétion sur laquelle les *sexes* n'ont aucune influence.

L'*air* est-il *sec* et *agité;* l'élimination est rapide. Le contraire arrive si les plantes empoisonnées sont exposées à un air calme et humide.

L'*élévation* de la *température* agit comme un air agité et sec.

L'*humidité* du *sol* est aussi favorable à l'élimination, que

retarde une *lumière* vive et continue. L'*obscurité* continue n'est pas toutefois aussi favorable à l'excrétion qu'une alternative d'un peu de lumière et de beaucoup d'obscurité.

L'*électricité* favorise la fonction excrétoire chez les plantes soumises à une série d'étincelles; elle ralentit au contraire cette fonction, ou n'a qu'un effet négatif si on la fait agir par influence continue ou intermittente.

L'action des saisons sur l'élimination est des plus marquées; le printemps et l'automne lui sont le plus favorables : vient ensuite l'été, et, au dernier rang, l'hiver. Si cependant l'été est humide, comme en 1845, il prend rang avant l'automne.

En tenant compte d'une cause d'erreur relative à l'absorption (ce qui est facile en ne comparant que des végétaux transplantés en terre naturelle, postérieurement au jour de l'empoisonnement) du poison, on trouve que les circonstances extérieures qui diminuent ou augmentent les effets toxiques sont précisément celles qui, dans un rapport constant, facilitent ou entravent l'excrétion. Il résulte en outre de la comparaison des effets toxiques et de la faculté d'élimination que possèdent les diverses plantes, que l'*excrétion s'effectue d'autant plus promptement chez une espèce donnée, que celle-ci est plus sensible aux effets du poison.*

L'acide arsénieux que les plantes ont absorbé entre en combinaison avec les bases alcalines que leurs sucs renferment toujours. C'est le sel très-soluble qui résulte de cette union, que les racines éliminent.

L'analyse du sol, peu de temps après l'excrétion de l'arsénite soluble, permet d'y retrouver celui-ci ; mais bientôt l'acide arsénieux forme un composé insoluble avec la base du sel calcaire.

L'action des pluies, qui tend à porter l'arsénite excrété au delà de la sphère d'absorption des racines, et la produc-

tion d'arsénite de chaux, sont les causes qui limitent la résorption du poison.

Le chlorure de calcium est le contre-poison de l'acide arsénieux absorbé par les plantes.

L'inutilité de l'arsenicage des céréales, et l'explication des résultats négatifs obtenus par MM. Thenard, Orfila, Soubeiran, Girardin, etc., dans la recherche de l'arsenic chez les blés mûrs et arséniqués au moment des semailles, résultent évidemment de l'ensemble de ces recherches.

SUR LES ACIDES AMIDÉS ET LE SUCRE DE GÉLATINE;

PAR M. AUG. LAURENT.

Sucre de gélatine.

Le sucre de gélatine et l'acide nitrosaccharique ont été analysés par MM. Boussingault et Mulder.

M. Boussingault en représente la composition par les formules suivantes :

Sucre ou glycocolle....	$C^{16}H^{36}N^{8}O^{14}$,
Sels.................	$C^{16}H^{30}N^{8}O^{11} + 4M^{2}O$,
Acide nitrosaccharique..	$C^{16}H^{48}N^{16}O^{37} + 3H^{2}O$.

D'après M. Mulder, ces corps renfermeraient

$$C^{8}H^{18}N^{4}O^{7},$$
$$C^{8}H^{14}N^{4}O^{5} + 2M^{2}O,$$
$$C^{8}H^{22}N^{8}O^{19}.$$
$$C = 75,\quad H = 6,25\quad \text{oxydes} = M^{2}O.$$

L'hydrogène, l'azote et l'oxygène ne présentant pas des rapports convenables, M. Gerhardt crut devoir remplacer la formule du glycocolle par celle-ci, $C^{4}H^{10}N^{2}O^{4}$, qui est beaucoup plus simple.

La formule de M. Gerhardt ne demande que 32,0 de carbone, tandis que celle de MM. Mulder et Boussingault en exige 34,1. Cette différence me parut tellement forte, que j'hésitai longtemps avant de reprendre ces analyses, surtout en voyant que l'expérience avait offert le contraire de ce qui arrive ordinairement, c'est-à-dire trop de carbone. Une première analyse m'a donné les résultats suivants :

0gr,350 de matière ont donné 0,415 d'acide carbonique et 0,210 d'eau.

Ils correspondent à 32,3 de carbone et 6,65 d'hydrogène

Cette analyse présentant encore un peu trop de carbone, je mis dans le tube à combustion une assez forte proportion de cuivre métallique; alors j'obtins sur :

I. 0gr,350 de matière, 0,412 d'acide carbonique et 0,210 d'eau.

II. 0gr,350 de matière, 0,411 d'acide carbonique et 0,210 d'eau.

III. 0gr,300 de matière, 47,5 d'azote à 0,760 et à 0 degré.

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
C^4	300,0	32,00	32,10	32,00
H^{10}	62,5	6,66	6,65	6,65
N^2	175,0	18,66	18,95	
O^4	400,0	42,68	42,30	
	937,5	100,00	100,00	

Cette formule, qui est précisément celle de l'éther nitreux, peut s'écrire ainsi:

$$C^4H^6(H^4N^2) + O^4,$$

dérivant de

$$C^4H^8 + O^4;$$

c'est-à-dire que le glycocolle peut être considéré comme de l'acide amido-acétique, ou comme l'acide amidé d'un acide qui renfermerait $C^4H^8 + O^6$.

La formule que je donne se trouve confirmée par la découverte de M. Dessaigne sur la transformation de l'acide hippurique en acide benzoïque et en sucre de gélatine. On a, en effet,

$$\underset{\text{acide hippurique}}{C^{18}H^{18}N^2O^6} + H^4O^2 = \underset{\text{ac. benzoïque}}{C^{14}H^{12}O^4} + C^4H^{10}N^2O^4.$$

M. Mulder, et, plus tard, M. Horsford, en répétant cette analyse, sont arrivés au même résultat que moi. Mais M. Horsford s'attribue tout le mérite de ces corrections, car il ne fait mention ni de la formule proposée par M. Gerhardt, ni de mes analyses.

Je viens de dire que le sucre de gélatine pouvait être considéré comme un acide amidé; or M. Horsford, en le soumettant à une action oxygénante, a obtenu, avec le chlorure de barium, un sel qui lui a offert la composition suivante : $C^6H^6O^6 + Ba^2O$.

M. Gerhardt fait observer qu'une partie du carbone a dû rester avec la baryte, et que la composition du sel précédent doit se représenter par

$$C^4H^6Ba^2 + O^6,$$

l'acide étant $C^4H^8 + O^6$.

Appelons ce dernier *acide glycolique* (homologue de l'acide carbonique), le sucre de gélatine sera l'acide glycolamique.

La formule

$$C^4H^8Ba^2O^6$$

exige:

		Calculé.		Calculé.	Trouvé.
C^4......	300,0	17,0	C^3.....	12,7	13,0
H^6......	37,5	2,1	H^6......	2,1	1,9
O^4......	500,0	27,6	O^4......	»	»
Ba^2O....	950,0	53,3	CO^3Ba^2..	»	51,7
	1787,5	100,0			

On voit qu'en laissant CO^2 avec la baryte, le calcul offre sensiblement les mêmes nombres que l'analyse.

Asparamide potassique.

L'expérience paraît démontrer que, lorsqu'un acide bibasique anhydre se combine avec 1 équivalent d'ammoniaque, il en résulte ordinairement un acide amidé monobasique. L'acide aspartique serait, suivant M. Piria, l'acide amidé de l'acide malique ; celui-ci étant bibasique, le premier devrait être monobasique. Mais M. Liebig considère l'acide aspartique comme bibasique, parce que l'analyse du sel d'argent lui a donné la formule suivante :

$$C^8H^{10}N^2O^6 + 2Ag^2O.$$

Cependant tous les aspartates neutres de potasse, de chaux, etc., ne renferment que 1 équivalent de métal, ou $C^8H^{12}N^2O^8K^2$. Les essais qui ont été faits pour obtenir des aspartates bibasiques n'ont pas réussi. On obtient des produits alcalins que l'on doit plutôt considérer comme des aspartates neutres combinés avec un excès de base, que comme des sels bibasiques proprement dits. Je ne pense pas, vu la facilité avec laquelle l'oxyde d'argent se réduit, que le sel précédent puisse être considéré comme le sel normal. N'ayant pas le Mémoire original de M. Liebig entre les mains, j'ignore si son sel d'argent a été obtenu à l'aide d'un sel d'ammoniaque, et si, par conséquent, il ne pourrait pas être analogue au cyanurate d'argent (*voir* plus bas *cyanurates*).

Comme j'avais une petite quantité d'asparagine, j'ai voulu essayer de préparer un aspartate bibasique de potasse. Après avoir pulvérisé l'asparagine, je l'ai mise dans un tube, puis j'y ai versé une dissolution alcoolique de potasse. Il s'est immédiatement formé une matière molle insoluble ou peu soluble dans la liqueur surnageante. En chauffant légèrement cette matière, elle est devenue sirupeuse : je l'ai lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool, puis je l'ai mise dans un creuset de platine. En la chauf-

fant à l'étuve, elle devint gommeuse, et se prit par le refroidissement en une masse vitreuse, incolore et transparente.

$0^{gr},715$ ont donné 0,345 de sulfate de potasse ou 26,10 pour potasse.

Ayant essayé d'en dessécher une autre portion un peu plus fortement, le sel se boursoufla considérablement en dégageant de l'ammoniaque.

L'asparagine renfermant $C^8H^{16}N^4O^6$, si l'on suppose qu'elle échange 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de potassium, la formule

$$C^8H^{14}K^2N^4O^6$$

donne 27,5 de potasse. L'asparamide cuivrique a présenté à M. Piria une formule semblable.

Si le sel potassique perdait la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque, le résidu $C^8H^8K^2N^2O^6$ représenterait un maléamate ou un fumaramate de potasse.

Il me restait trop peu d'asparagine pour continuer la première recherche que j'avais entreprise.

D'après les dernières recherches de M. Woehler, les cyanurates sont bibasiques et renferment $C^6N^6O^4H^2 + 2M^2O$. Il existe plusieurs sels d'argent, dont la composition est représentée par les formules suivantes :

I. $C^6N^6O^4H^2 + 2Ag^2O$;
II. $C^6N^6O^4H^2 + 2Ag^2O + 2H^6N^2$;
III. $C^6N^6O^4H^2 + 3Ag^2O$;
IV. $C^6N^6O^4H^2 + 3Ag^2O + H^6N^2$;
V. $(C^6N^6O^4H^2 + 3Ag^2O) + (C^6N^6O^4H^2 + 3H^8N^2O)$;
VI. $(C^6N^6O^4H^2 + 3Ag^2O) + (C^6N^6O^4H^2 + H^8N^2O + H^2O)$.

Le n° IV est un précipité qui perd 2,9 d'ammoniaque entre 100 et 300 degrés, et laisse le n° III pour résidu. M. Gerhardt pense que le n° IV ne renferme que $C^6N^6O^4H^2 + 2Ag^2O + (Ag^2H^4)N^2$: ce serait une combinaison de cyanurate neutre d'argent avec 1 équivalent

d'ammoniaque qui aurait échangé H^2 contre Ag^2. En chauffant ce sel, Ag^2 de l'ammoniaque argentique prendrait la place de H^2 de l'acide, tandis qu'il se dégagerait de l'ammoniaque régénérée, et qu'il resterait un sel (III) ayant pour formule

$$C^6 N^6 O^4 Ag^2 + 2 Ag^2O,$$

et dont la constitution présenterait une certaine analogie avec les émétiques desséchées à 200 degrés.

La formule de M. Gerhardt exige, pour le n° IV, 69,3 d'argent au lieu de 68,52 trouvé par M. Woehler. Celle que je propose pour

Le n° III exige.........	Ag.. 72,0	C.. 8,0	H . 0,00
La formule de M. Woehler demande..	Ag.. 70,6	C.. 7,8	H.. 0,22
L'expérience a donné...	Ag.. 70,5	C.. 8,4	H.. 0,13

Ma formule paraît s'éloigner de l'expérience plus que celle de M. Woehler; mais on remarquera que l'expérience donne beaucoup trop de carbone, et seulement 0,13 d'hydrogène, c'est-à-dire le contraire de ce qui arrive dans presque toutes les analyses. De plus, ces 0,13 d'hydrogène représentent précisément l'excès qu'offrent les meilleures analyses. Il est donc bien probable que ce sel ne renferme pas d'hydrogène. Ajoutons encore que M. Liebig est arrivé à la formule que je propose. En tout cas, on voit que le cyanurate triargentique ne s'obtient pas directement, et il est permis de croire qu'il pourrait en être de même de l'aspartate d'argent dit *bibasique*.

Je proposerai la formule suivante pour le n° V :

$$C^{12} H^{26} O^{12} N^{20} Ag^6.$$

La formule de M. Woehler exige.	49,9 d'argent.
La mienne.,............	49,8
L'expérience a donné.........	49,4

Je remplacerai encore la formule du n° VI par celle-ci :

$$C^{12} H^{14} O^{12} N^{16} Ag^6.$$

La formule de M. Woehler exige.	53,5 d'argent.
La mienne..................	53,0
L'expérience a donné.........	53,3

Ceci admis, représentons

L'ammonium.............	H^4N par Am;
L'ammonium argentique...	$H^3N\,Ag$ par $\bar{Am}$;
L'ammonium biargentique...	$H^2N\,Ag^2$ par $\bar{\bar{Am}}$;

et divisons la formule de l'acide cyanurique en deux; alors nous aurons :

Acide cyanurique..............	$C^3N^3O^3H^3$;
Cyanurates....................	$C^3N^3O^3HM^2$;
» d'argent........ (I)..	$C^3N^3O^3HAg^2$;
» d'ammonium..........	$C^3N^3O^3HAm^2$;
» d'argentammonium (II).	$C^3N^3O^3H\bar{Am}^2$;
» triargentique ..... (III).	$C^3N^3O^3AgAg^2$;
» d'argent et de biargentam........... (IV).	$C^3N^3O^3H\bar{\bar{Am}}Ag$;
» d'amm. et d'argentam (V).	$C^3N^3O^3HAm^{\frac{1}{2}}\bar{Am}^{\frac{3}{2}}$;
» d'argent, d'ammonium et d'argentam.... (VI).	$C^3N^3O^3HAgAm^{\frac{1}{2}}\bar{Am}^{\frac{1}{2}}$;
» de plomb basique......	$C^3N^3O^3HPb^2 + PbHO$;
» de plomb et d'arg. basiq.	$C^3N^3O^3HPbAg + PbHO$.

Acides tartramique et lactamique.

Lorsque l'on arrose de l'anhydride tartrique avec de l'alcool, et que l'on y fait passer un courant d'ammoniaque gazeuse, il se forme deux couches; la supérieure est de l'alcool, l'inférieure est un peu sirupeuse, et paraît être un tartramate d'ammoniaque. On peut laver celui-ci avec de l'alcool, dans lequel il est insoluble; il est au contraire soluble dans l'eau en toutes proportions : l'alcool le précipite de nouveau à l'état liquide. Sa dissolution aqueuse ne

précipite pas le chlorure de calcium; mais si l'on y ajoute de l'alcool, il se forme, à chaud, un précipité qui s'agglutine, et que l'on peut laver rapidement avec un peu d'eau. Ce précipité, redissous dans l'eau chaude et précipité de nouveau par l'alcool, a donné 30,2 de carbonate de chaux et 1,9 d'azote.

On ne peut tirer aucune formule de ces nombres. La présence de l'azote paraît démontrer l'existence d'un acide tartramique, et le précipité calcique serait alors un mélange d'environ 1 équivalent de tartramate de chaux ($C^4H^6CaNO^5$) avec 4 équivalents d'anhydrotartrate calcique ($C^4H^3CaO^5$), ou 2 équivalents de tartrélate de chaux.

L'anhydride lactique, traité par l'alcool et l'ammoniaque gazeuse, donne une dissolution qui, après avoir été soumise à l'ébullition, possède une légère réaction acide. Traitée alors par le bichlorure de platine, elle forme un précipité; celui-ci augmente par l'ébullition. Il paraît donc qu'il existe un lactamate d'ammoniaque : quand on évapore celui-ci jusqu'à ce que la dissolution cristallise, il se dépose de la lactamide.

Acide phtalamique.

Lorsque l'on fait agir l'ammoniaque sur l'anhydride phtalique, il se forme, suivant M. Marignac, de la phtalamide, dont la composition peut se représenter par 1 équivalent d'anhydride phtalique, plus 1 équivalent d'ammoniaque moins 1 équivalent d'eau :

$$C^{16}H^{8}O^{6} + H^{6}N^{2} = C^{16}H^{12}N^{2}O^{5} + H^{2}O.$$

anhydre phtalam. phtalamide.

Dans cette formule, la somme de l'azote et de l'hydrogène n'est pas divisible par 4, et l'oxygène présente un nombre impair.

Ayant voulu préparer ce composé, j'ai dissous de l'anhydride phtalique dans l'alcool chaud, puis j'y ai versé de l'ammoniaque; par le refroidissement, il s'est déposé de

petits prismes incolores terminés à chaque base par deux facettes. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, et renferment une combinaison d'un nouvel acide avec l'ammoniaque.

0gr,300 de ce sel, desséchés doucement, ayant été dissous dans quelques gouttes d'eau, on y a versé de l'alcool, puis du bichlorure de platine; il s'est immédiatement formé un précipité de chloroplatinate ammonique qui renfermait 0,164 de platine = 54,6 pour 100. La dissolution filtrée, soumise à l'ébullition avec un excès de bichlorure de platine, a donné peu à peu un second précipité de chloroplatinate qui renfermait 0,160 de platine = 53,3.

L'anhydride phtalique = $C^{16}H^{8}O^{6}$; en y ajoutant $H^{6}N^{2}$, on doit avoir l'acide phtalamique qui, en absorbant encore $H^{6}N^{2}$, donne le phtalamate d'ammonium :

C^{16}	1200
H^{20}	125
O^{6}	600
N^{4}	350
	2275

Le phtalamate d'ammonium perd d'abord $H^{6}N^{2}$ correspondant à Pt = 1233 ou à 54,3. La seconde perte de $H^{6}N^{2}$ correspond encore à la même quantité de platine. Les deux précipités doivent donc renfermer 108,6 de platine. L'expérience a donné

54,6
53,3
107,9

Le phtalamate d'ammonium, versé dans de l'acétate de plomb, donne un précipité qui, traité par l'hydrogène sulfuré, filtré et évaporé, laisse déposer des cristaux de phtalate acide d'ammonium.

L'acide phtalamique $C^{16}H^{14}N^{2}O^{6}$ absorbe donc par l'évaporation $H^{4}O^{2}$.

Phtalamate d'argent.

Lorsque l'on verse une dissolution concentrée de nitrate d'argent dans une dissolution alcoolique et bouillante de phtalamate d'ammonium, il ne se forme pas de précipité immédiatement. Au bout de quelques minutes la dissolution se prend en une bouillie d'aiguilles extrêmement fines. Après avoir jeté ces cristaux sur un filtre, j'ai voulu les purifier en les faisant dissoudre dans l'eau bouillante; mais, après s'être dissous, ils se sont décomposés en formant un dépôt de paillettes très-brillantes, qui ont laissé par la calcination 40,2 d'argent métallique.

Lorsque l'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution alcoolique et bouillante de phtalimide, il ne se forme pas de précipité; mais quand on y ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité qui est tantôt pulvérulent, tantôt cristallisé en paillettes. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque; par l'ébullition, ce sont des paillettes qui se déposent. Si l'on dissout le précipité dans l'ammoniaque et peu d'eau chaude, il se dépose par le refroidissement de fines aiguilles qui paraissent être du phtalamate d'argent, et qui, par l'ébullition, donnent de nouveau des paillettes brillantes.

Un argent phtalimidé (dans mes Notes je ne vois pas si c'est le précipité pulvérulent ou cristallisé) m'a donné 41 d'argent; un autre, fortement desséché, m'a donné 41,4.

Ces résultats sont restés longtemps incompréhensibles pour moi; mais, en rédigeant ce Mémoire, j'ai été conduit à comparer l'argent phtalimidé au cyanurate d'argentammonium, à la paramide argentique, à l'argent isatiné, etc., et je crois pouvoir interpréter mes résultats de la manière suivante :

La phtalimide doit donner, avec le nitrate d'argent et l'ammoniaque, trois combinaisons différentes, suivant la quantité d'ammoniaque ajoutée.

Le précipité pulvérulent doit être de l'argent phtalimidé, ou

$$C^{16}H^{8}N^{2}Ag^{2}O^{4}.$$

Le précipité en paillettes doit être de l'argent ammonium phtalimidé, ou

$$C^{16}H^{8}N^{2}(\underset{H^{6}}{Ag^{2}N^{2}})O^{4};$$

et les aiguilles solubles sont du phtalamate d'argent égal à

$$C^{16}H^{12}N^{2}Ag^{2}O^{6}.$$

Celui-ci, par l'ébullition, perd H^4O^2 en donnant de l'argentammonium phtalimidé, tout comme le phtalamate d'ammonium, par une forte ébullition, perd H^4O^2 et H^6N^2 en donnant de la phtalimide.

L'argentammonium phtalimidé en paillettes doit renfermer :

			Calculé.	Trouvé.
C^{16}	1200,0		»	»
H^{14}	87,5		»	»
N^{4}	350,0		»	»
O^{4}	400,0		»	»
Ag^{2}	1350,0	=	39,9	40,2
	3387,5			

L'argent phtalimidé doit renfermer :

		Calculé.
C^{16}	1200	»
H^{8}	50	»
N^{2}	175	»
O^{4}	400	»
Ag^{2}	1350	42,5
	3175	

Un argent phtalimidé (en paillettes?) assez fortement chauffé m'a donné 41,4 d'argent.

Le sel examiné était sans doute le sel précédent qui, par la chaleur, perd peu à peu son ammoniaque. On a vu qu'il

faut chauffer au moins à 300 degrés le cyanurate (IV) pour lui faire perdre son ammoniaque; or, lorsque j'ai chauffé l'argent phtalimidé, je voulais seulement chasser de l'eau, et si j'avais pensé qu'il pût renfermer de l'ammoniaque, j'aurais élevé davantage la température, ou bien je me serais assuré, par les réactifs, de la présence de l'ammoniaque.

L'isatine se comporte comme la phtalimide. Elle peut échanger H^2 contre Ag^2, et même absorber de plus H^6N^2.

La paramide qui, par sa composition, correspond à la phtalimide, donne, avec le nitrate d'argent et l'ammoniaque, une combinaison que M. Woehler considère comme une paramide argentique égale à $C^8O^4Ag^2N^2H^2$; mais M. Woehler a trouvé dans cette combinaison 1,8 d'hydrogène, tandis que sa formule n'en demande que 0,48. On gagne quelquefois 0,3 à 0,4 d'hydrogène dans une analyse, mais jamais 1,4. Ne pouvant supposer une telle erreur de la part d'un chimiste aussi habile que M. Woehler, j'admettrai plus volontiers que le sel précédent est un argentammonium paramidé renfermant

$$C^8O^4Ag^2N^2 + H^6N^2 = C^8O^4N^2\bar{A}m^2.$$

		Calculé.	Trouvé.	Calcul Woehler.
C^8.....	600,0	21,9	21,2	22,7
O^4.....	400,0	»	»	»
H^6....	37,5	1,4	1,8	0,4
N^4.....	350,0	»	»	»
Ag^2....	1350,0	49,4	50,2	51,2
	2737,5			

Ajoutons que cette combinaison dégage de l'ammoniaque à 200 degrés, et, plus haut, de l'acide prussique, tandis qu'il reste un mélange d'argent et de charbon.

L'acide euchroïque paraît être une espèce d'acide amidé. L'acide mellique, qui est bibasique, renferme $C^8H^4O^8$; son anhydride doit être C^8O^6; par conséquent, son acide amidé doit renfermer $C^8O^6H^6N^2$. D'après M. Woehler,

l'acide euchroïque aurait la formule suivante :

$$C^{12}N^{2}O^{8}H^{4}.$$

Remarquons que cet acide a été desséché à 200 degrés ; or, les acides amidés perdent plus ou moins facilement $H^{4}O^{2}$ à cette température, en se transformant en di-imide. L'acide euchroïque, en lui supposant la formule

$$C^{8}O^{6}H^{6}N^{2},$$

aurait donc pu se transformer, en partie, en dimellimide ou paramide, à la température de 200 degrés. Voyons si l'analyse de M. Woehler s'oppose à cette manière de voir :

Ac. euchroïque.	Calculé.	Paramide.	Calculé.	Trouvé.
C^{12}	47,8	C^{8}	50,9	48,3
H^{4}	1,3	H^{2}	1,0	1,4
N^{2}	9,2	N^{2}	14,8	11,0
O^{8}	41,7	O^{4}	33,3	39,3
	100,0		100,0	100,0

On voit que l'analyse de M. Woehler ne s'accorde pas avec la formule qu'il attribue à l'acide euchroïque. Si l'on suppose que l'acide euchroïque est l'acide mellamique $C^{8}O^{6}H^{6}N^{2}$, et que celui-ci, desséché à 200 degrés, ne soit pas complétement converti en paramide, et conserve encore $HO^{\frac{1}{2}}$, on doit avoir :

C^{8}	48,4
H^{3}	1,4
N^{2}	14,0
$O^{4\frac{1}{2}}$	36,2
	100,0

Cette formule offre la même quantité de carbone ou d'hydrogène que celle qui a été trouvée par M. Woehler.

Je dois faire remarquer que les analyses des euchroates sont contraires à mon hypothèse, et tendent à faire considérer l'acide euchroïque comme un homodesmide formé de

1 équivalent d'acide mellique et de 2 équivalents de paramide. Mais on ne doit pas oublier que les sels amidés ont peu de stabilité, qu'ils peuvent facilement se transformer en sels bibasiques ou en sels di-imidés, et, par conséquent, donner souvent des mélanges. En tout cas, ce n'est qu'avec la plus grande réserve que je soumets mes observations à M. Woehler.

En résumé, il me semble que les acides phtalique et mellique doivent donner les combinaisons suivantes, en employant la notation de M. Gerhardt, et les conventions que j'ai proposées dans mon dernier Mémoire :

Acide diphtalique...........	$C^8OH^4, H^2 + O^3$;
Diphtalate d'ammoniaque...	$C^8OH^4, Am^2 + O^3$;
Diphtalate acide d'ammoniaq.	$C^8OH^4, HAm + O^3$;
Acide phtalamique........	$C^8OH^5\overline{Am}^2 + O^2$;
Phtalamate d'argent.......	$C^8OH^4Ag\overline{Am}^2 + O^2$;
Diphtalimide.............	$C^8OH^5\overline{Am}^4 + O$;
Diphtalimide argentique....	$C^8OH^4Ag\overline{Am}^4 + O$;
Diphtalim. argentammoniq..	$C^8OH^4Am\overline{Am}^4 + O$;
Acide dimellique..........	$C^4O, H^2 + O^3$;
Dimellate d'ammoniaque....	$C^4O, Am^2 + O^3$;
Di-acide d'ammoniaque....	$C^4O, HAm + O^3$;
Acide mellamique......... (Euchroïque)	$C^4OH\overline{Am}^2 + O^2$;
Mellamate d'argent........	$C^4OAg\overline{Am}^2 + O^2$;
Dimellimide.............. (Paramide)	$C^4OH\overline{Am}^4 + O$;
Dimellimide argentique.....	$C^4OAg\overline{Am}^4 + O$;
Dimellimide argentammoniq.	$C^4OAm\overline{Am}^4 + O$.

Il suffirait d'ajouter C^4H^4 aux termes de la série mellique pour obtenir les termes correspondants de la série phtalique. En y ajoutant C^2H^2, on aurait la série chloranilique.

ANALYSE DU CHLORIDE LIQUIDE DE SÉLÉNIUM ;

PAR M. SACC.

En cherchant à déterminer l'équivalent du sélénium, à l'aide du chloride sélénieux, nous avons trouvé, par la synthèse, en pesant le chlore absorbé par un certain poids de sélénium, les nombres 547,20, 513,04, 499,31, 488,96, et par la détermination de son chlore, à l'aide du nitrate argentique, les nombres 599,50, 563,36, 540,12, 517,66. Ces dosages ayant été faits avec toutes les précautions possibles, et l'erreur qui les entache étant toujours dans le même sens, elle devait provenir d'une seule et même cause, qui ne pouvait être autre chose que la présence du chloride liquide dans le chloride sélénieux analysé où l'on reconnaît facilement sa présence à la teinte plus ou moins jaune qu'il communique à ce composé, qui, lorsqu'il est pur, est d'un blanc parfait. Il n'y a d'exception à faire que pour le quatrième dosage synthétique, où il y a eu un peu de substance volatilisée et entraînée par le courant de chlore.

Pour préparer ce chloride, on a fait passer un courant lent, de chlore sec, à travers un long tube de verre rempli de fragments de sélénium pur et fondu, et fortement incliné du côté opposé à celui par lequel arrivait le chlore : bientôt l'action a commencé, et la seule chaleur produite par l'union du chlore avec le sélénium a volatilisé ce composé, qui, condensé par les parties froides du tube, s'échappait en grosses gouttes par l'orifice libre, où on le recevait dans une fiole bien sèche. Excessivement volatil, et doué d'une odeur piquante qui rappelle celle du fluoride hydrique, ce composé est d'un brun orangé très-foncé, peu fluide, et mouille le verre, absolument comme le fait l'huile. Jeté dans l'eau froide, il se recouvre d'efflores-

cences rouges, sous lesquelles il conserve sa fluidité pendant des jours entiers. Dans l'eau bouillante, il paraît se solidifier sur-le-champ, en passant tout entier, à l'état de sélénium insoluble d'une part, de chloride hydrique et d'acide sélénieux solubles de l'autre; mais il n'en est pas tout à fait ainsi, puisque dans nos quatre analyses on a toujours vu que ce prétendu sélénium dégage, lorsqu'on le dessèche à 100 degrés centigrades, à la fois du chloride hydrique et de l'acide sélénieux provenant de la réaction réciproque de l'eau, et du chloride liquide non décomposé qu'il retient, sans doute mécaniquement.

Pour analyser ce chloride, nous l'avons, dans un cas, chauffé avec de l'eau à 100 degrés centigrades, afin de doser le sélénium qui s'en sépare alors; et dans l'autre, directement traité par le bisulfite ammonique et un acide, sans tenir compte du chlore, qu'il a bien fallu doser par différence, puisqu'il n'y a pas moyen de le séparer totalement d'avec le sélénium.

I. $0^{gr},9963$ de chloride ont produit avec l'eau 0,2955 de sélénium; puis, avec le nitrate argentique, 2,4888 de chlorure argentique, et enfin 0,3783 de sélénium.

II. $2^{gr},3420$ de chloride ont produit dans les mêmes circonstances 0,6873 de sélénium et 6,0850 de chlorure argentique. Un accident empêcha de doser le sélénium resté en dissolution.

Dans le calcul de ces deux analyses, ne peut entrer que le dosage du sélénium qui se sépare au contact de l'eau, parce que la solution n'ayant pas été acidifiée avant le dosage du chlore, dans la crainte de changer quelque chose à son état, il s'est précipité avec le chlorure argentique une si forte proportion de sélénite, que ce dosage et celui qui l'a suivi sont devenus absolument faux. Ces deux analyses représentent en centièmes les nombres suivants :

	I.	II.	Moyenne.
Sélénium précipité par l'eau.	29,6597	29,3467	29,5032

Pour compléter cette analyse, on a dosé à la fois tout le sélénium existant dans le chloride, en le faisant tomber dans une solution froide de bisulfite ammonique, qu'on chauffait ensuite, et dont on précipitait le sélénium par un excès de chloride hydrique. Le précipité recueilli sur un filtre pesé, était lavé avec le plus grand soin, puis desséché à 100 degrés centigrades; mais quelque soin que l'on prît, le papier devenait toujours friable, et il se dégageait pendant la dessiccation, du chloride hydrique et de l'acide sélénieux provenant de la décomposition signalée plus haut. L'un des précipités, qui fut desséché dans un creuset de porcelaine, laissait voir sur les bords du filtre quelques légères aiguilles, que son lavage fit reconnaître pour de l'acide sélénieux. L'autre précipité, desséché dans un creuset d'argent, ne présenta rien de semblable; mais les parois extérieures du creuset se noircirent fortement, et il s'en détacha une mince pellicule noir brillant, que l'analyse reconnut être du séléniure argentique, dont les propriétés correspondent en tous points à celles du sulfure du même métal. L'augmentation de poids du creuset, due à cette absorption de sélénium, permit de reporter sur le précipité, la quantité de ce métalloïde qui, s'en étant séparé, à l'état, sans doute, d'acide sélénieux, comme dans le premier cas, avait été réduit par l'argent.

Le sélénium obtenu avait un aspect grisâtre tout particulier: il était criblé de petites cavités comme une scorie; chauffé dans un tube fermé par un bout, il fondait en dégageant une quantité sensible d'acide sélénieux pur, dont la formation doit avoir augmenté nécessairement le poids du sélénium d'une quantité notable, ainsi que le prouvera le calcul de ces deux analyses :

III. $0^{gr},8930$ de chloride donnèrent par le bisulfite ammonique et le chloride hydrique 0,6426 de sélénium, qui était uni à 0,2504 de chlore dosé par différence.

IV. $2^{gr},9200$ de chloride produisirent dans les mêmes circonstances, 2,0994 de sélénium uni à 0,8206 de chlore dosé par différence.

Par la composition en centièmes on a :

	III.	IV.	Moyenne.
Sélénium......	71,9597	71,8973	71,9285
Chlore........	28,0403	28,1027	28,0715
	100,0000	100,0000	100,0000

Ces analyses conduisent exactement à la formule

$$Cl_2 Se_5,$$

qui ne peut pas être acceptée, tant parce qu'elle n'explique pas le mode de décomposition du chloride en présence de l'eau, que surtout parce qu'elle s'appuie sur un dosage fautif, en ce que le poids du sélénium est trop fort de toute la quantité d'acide sélénieux qui l'accompagne, et que, d'autre part, le chlore de ce composé ayant été dosé par différence est trop faible, précisément de toute cette quantité; c'est ce qui nous a décidé à adopter pour le chloride liquide la formule de Berzelius $ClSe_2$, et le nom de chloride bisélénieux correspondant au chloride bisulfureux. Cette formule, calculée avec $Se = 490,93$ et $Cl = 443,20$, donne la composition centésimale suivante :

Sélénium...........	68,89
Chlore..............	31,11
	100,00

D'après cette formule, le chloride devrait abandonner à l'eau 34,44 de sélénium pour 100, tandis qu'on n'en a trouvé que 29,50; la différence en moins doit être attribuée uniquement à la proportion de chloride retenu par le sélénium, et qui est beaucoup plus forte dans celui qui est précipité par l'eau que dans celui qu'on obtient avec le bisulfite ammonique; aussi s'en dégage-t-il une quantité sensible lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé par un

bout, avant de le dcssécher au bain d'eau. La formule

$$Cl\,Se_2$$

explique toutes les réactions offertes par l'analyse de ce composé, qui vient établir définitivement une analogie de plus entre le sélénium et le soufre.

Lorsque le chloride bisélénieux se décompose en présence de l'eau, il paraît se transformer directement en sélénium, chloride hydrique et acide sélénieux, quoique la quantité d'oxygène de cet acide soit deux fois plus grande que celle du chlore existant dans le chloride; au moins, la solution obtenue après l'action présente-t-elle tous les caractères distinctifs de l'acide sélénieux, en sorte que la formule de cette réaction doit être

$$Cl\,Se_2 + 2\,O\overline{H} = Cl\overline{H},\ O_2Se,\ Se,\ \overline{H}.$$

Reste à constater que le dégagement de gaz qu'on observe toujours dans ces circonstances-là est bien réellement dû à de l'hydrogène; c'est ce que nous n'avons point pu faire à cause de sa petite quantité.

1.° sur l'Equilibre d
2.° sur les sons pro
3.° sur la vitesse d

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 12.

Fig. 9.

SUR LES PRINCIPES DES LIQUIDES DE LA CHAIR MUSCULAIRE;

PAR M. LIEBIG (1).

TRADUIT PAR M. J. NICKLÈS.

La chair musculaire des animaux récemment tués rougit, comme on sait, le papier de tournesol; cependant nous sommes sans données positives sur la nature de l'acide qui lui communique cette propriété. M. Berzelius, qui a examiné les liquides de la chair musculaire, donne, à cet égard, les renseignements suivants (*Traité de Chimie*, t. IX, p. 573, édition allemande):

« Quand on évapore ce liquide (retiré de la chair musculaire, par expression), après en avoir séparé l'albumine et la matière colorante, par coagulation, il reste un extrait jaune-brun, soluble en grande partie dans l'alcool. Cette dissolution est jaune, et par l'évaporation elle abandonne une masse extractiforme mêlée de cristaux de sel marin; quoique très-acide, cette matière fournit des cendres renfermant des carbonates alcalins, ce qui prouve que l'acide n'était combiné qu'en partie. En ajoutant à la dissolution alcoolique de cette matière une dissolution alcoolique d'acide tartrique, la potasse, la soude et la chaux se déposent à l'état de tartrates, et le liquide alcoolique ne retient plus qu'un acide combustible, mêlé d'un peu d'acide chlorhydrique et de l'excès d'acide tartrique employé. On fait digérer la liqueur avec du carbonate de plomb en poudre fine, jusqu'à ce qu'elle contienne du plomb en dissolution; on concentre, et après en avoir éliminé le plomb par l'hydrogène sulfuré, on la fait bouillir avec du charbon animal, puis on évapore.

» Le résidu constitue un liquide sirupeux, très-acide, qui

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXII, page 278.

possède tous les caractères de l'acide lactique ; il renferme, en outre, une certaine quantité de matière extractive. »

Voilà donc tout ce que nous savons sur la nature de l'acide libre contenu dans les muscles.

Dans ses recherches sur l'urine et le lait, M. Berzelius suivit un procédé analogue au précédent, et il obtint encore des substances très-acides et extractiformes, dont il expliqua également les propriétés en admettant la présence de l'acide lactique.

Reste à savoir si, à l'heure qu'il est, ces données doivent être considérées comme preuve de l'existence de l'acide lactique dans l'organisme animal. Pour résoudre cette question, il faut recourir aux opinions que M. Berzelius a émises en 1807 (époque de ses recherches), en 1823 et 1828, sur la nature de l'acide lactique.

Dans son compte rendu sur l'acide lampique de Daniell (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie,* 2e année), M. Berzelius ajoute ce qui suit : « Ces recherches tendent à établir que l'acide lactique, si répandu dans le règne animal, n'est autre chose qu'une combinaison d'acide acétique avec une matière animale qui l'accompagne, même jusque dans ses sels, en communiquant à ceux-ci des propriétés distinctes de celles des acétates. C'est cette matière, d'ailleurs, qui empêche la volatilisation de l'acide acétique. J'ai cherché ailleurs à prouver la différence des deux acides ; mais ce qui paraît encore militer en faveur de l'opinion contraire, c'est qu'en neutralisant de l'acide lactique concentré avec de l'ammoniaque caustique, il se dégage, quand on chauffe, des vapeurs très-sensibles d'acétate d'ammoniaque, et en même temps le résidu devient acide. »

En rendant compte des importantes recherches de MM. Gmelin et Tiedemann sur la digestion, M. Berzelius dit à l'occasion de l'acétate de potasse comme principe de la salive : « MM. Gmelin et Tiedemann se basent sur l'autorité de Fourcroy et Vauquelin, sur leurs propres re-

cherches et, à ce qu'ils disent, sur les miennes, pour admettre que l'acide lactique n'est que de l'acide acétique souillé de matière animale. J'ai, en effet, essayé de décomposer l'acide lactique en acide acétique et en une autre substance; mais je ne sache pas que j'ai réussi, et l'on fera bien de maintenir le nom d'acide lactique tant qu'on ne parviendra pas, sans le secours de la distillation sèche, à former de l'acide acétique au moyen de l'acide lactique, ou qu'on ne produira pas directement de l'acide lactique au moyen de l'acide acétique et d'une matière animale: car si l'acide lactique n'est que de l'acide acétique uni avec une matière animale qui l'accompagne jusque dans ses combinaisons avec les bases, en même temps qu'il l'empêche de passer à la distillation, il n'y a pas plus de raison de désigner ses sels du nom d'acétates, qu'il n'y en a à appeler sulfates, les combinaisons de l'acide sulfovinique avec les bases. »

Enfin, dans son dernier travail, M. Berzelius décrit quelques expériences qui permettent de conclure que l'acide lactique ne renferme pas d'acide acétique; il termine son Mémoire de la manière suivante : « Les travaux futurs doivent surtout porter sur la question de savoir si ce qu'on a appelé acide lactique est un mélange de deux acides semblables, quoique donnant des sels différents. »

Il résulte de tout ce que nous venons de dire, qu'à l'époque où l'on rangeait l'acide lactique, pour la première fois, parmi les principes des liquides musculaires, on ne connaissait que peu ou point les propriétés de l'acide qu'on appelle maintenant lactique. Cela est si vrai, qu'on considérait comme un acide particulier, l'acide découvert par M. Braconnot dans le jus de betteraves et l'eau de riz, et ceci jusqu'à ce que M. Gmelin eut prouvé leur identité avec l'acide du lait aigri, et que M. C. Mitscherlich eut décrit sa méthode pour préparer de l'acide lactique tout à fait pur.

Il va sans dire que cette opinion de la présence de l'acide lactique dans l'organisme animal était basée sur des faits trop incertains pour mériter de nos jours un grand crédit, d'autant plus que, depuis M. Berzelius, aucun chimiste ne s'était attaché à prouver l'identité de l'acide des muscles avec celui du lait aigri. Cette identité devenait douteuse, et, en général, la présence, dans l'organisme vivant, d'un acide non azoté quelconque paraîtrait plus que problématique, depuis qu'un examen plus attentif a démontré l'absence de l'acide lactique dans l'urine.

La connaissance de l'acide répandu dans l'organisme animal me paraissait d'autant plus importante, qu'elle seule pouvait jeter de la lumière sur l'origine et la nature de l'acide de la digestion. L'acide du suc gastrique ne se forme pas pendant la digestion aux dépens des aliments qui ne sont pas acides; il est sécrété par les parois de l'estomac, même à jeun.

Si cet acide fait partie du sang, on doit pouvoir le trouver dans ce liquide ou dans une autre partie du corps.

A la vérité, plusieurs chimistes français ont reconnu l'acide lactique dans le suc gastrique; mais leurs expériences étaient purement qualitatives, et les réactions qui devaient prouver la présence de l'acide lactique, ou n'appartenaient pas à cet acide, ou sont du genre de celles qui lui sont communes avec une foule d'autres acides, notamment l'acide phosphorique, qui ne manque jamais dans les liquides animaux.

Sous le nom de *créatine* (de κρεασ, chair), M. Chevreul a décrit en 1835 un corps nouveau qu'il considéra comme un principe constituant du bouillon de viande; il l'obtint en très-petite quantité en traitant par l'alcool le résidu de l'évaporation du bouillon de viande dans le vide.

M. Chevreul attribue à la créatine les propriétés suivantes : « Elle cristallise en prismes rectangulaires d'une transparence remarquable; plus pesante que l'acide ni-

trique de 1,34 de densité, elle l'est moins que l'acide sulfurique de 1,84 de densité. Son action sur les couleurs végétales est nulle. Le chlorure de barium, l'oxalate d'ammoniaque, l'azotate d'argent, le sulfate de cuivre, celui de fer, l'acétate de plomb et le chlorure de platine sont sans action sur sa dissolution aqueuse. 1000 parties d'eau à 15 degrés dissolvent 12,04 de créatine; l'alcool de 0,804 en dissout environ un demi-millième. Sa dissolution dans l'acide nitrique développe, à chaud, de la vapeur nitreuse; après l'évaporation, la liqueur laisse un résidu qui précipite avec le chlorure de platine et qui cristallise en petits grains. Avec l'acide chlorhydrique, la créatine forme une dissolution qui abandonne, quand on l'évapore, des dendrites incolores sur lesquelles le chlorure de platine est sans action.

» En dissolution dans l'eau, la créatine se décompose lentement, le liquide perd de sa transparence, et il se produit une odeur fade accompagnée d'une odeur ammoniacale distincte.

» Chauffée dans un petit tube, la créatine décrépite, en abandonnant de l'eau; elle perd en même temps de sa transparence, puis elle entre en fusion sans se colorer et se décompose, en dégageant de l'ammoniaque accompagnée d'une odeur de phosphore et d'acide prussique: il se produit en même temps une vapeur jaune qui se condense partiellement en cristaux et en liquide. Le résidu charbonneux est peu considérable; après l'incinération, il abandonne des traces de cendres exemptes de sel marin.

» La créatine renferme de l'eau de cristallisation qui se dégage à 100 degrés; elle renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote dans des proportions qui n'ont pas été déterminées. »

M. Chevreul compare la créatine à l'asparagine, et il fait voir qu'on ne peut pas la confondre avec cette dernière; sous l'influence de la baryte, la créatine produit un acide

qui diffère beaucoup de l'acide aspartique. Enfin M. Chevreul ajoute que la créatine est peut-être un sel formé de cet acide organique uni avec de l'ammoniaque.

Depuis la découverte de la créatine, beaucoup de chimistes ont cherché à préparer ce corps. Voici ce qu'en dit M. Berzelius dans son *Traité de Chimie*, tome IX, page 589 (1840) : « J'ai cherché en vain à préparer la créatine au moyen de la chair de bœuf non bouillie; depuis, j'ai eu occasion de voir de la créatine chez ce chimiste distingué. La présence de la créatine dans la chair musculaire paraît donc accidentelle ; elle peut dépendre de la nourriture de l'animal. Si la créatine devait se rencontrer dans la liqueur dans laquelle on a fait bouillir de la chair de bœuf, elle serait évidemment un produit de décomposition. »

A cette occasion M. Wöhler fait observer que, « il a retiré des cristaux jaunes de créatine, d'un bouillon de viande préparée avec 4 kilogrammes de bœuf, et que la créatine diffère de l'allantoïne. »

Dans ses recherches sur les muscles de l'alligator, M. Schlossberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome XLIX, page 343) dit : « Le produit du traitement de la chair d'alligator par l'eau est chauffé à l'ébullition pour coaguler l'albumine, puis évaporé au bain-marie; le résidu consiste en un liquide sirupeux, acide, d'un brun jaunâtre; il rappelle la matière extractive désignée sous le nom d'*osmazôme;* son odeur est celle du rôti. L'alcool chaud dissout une bonne partie de ce liquide sirupeux, et par le refroidissement il dépose de petits cubes jaunes qui se lavent assez bien par l'eau, et mieux par l'alcool. Ces cristaux possédaient en tout point le caractère de la créatine de M. Chevreul. » M. Schlossberger n'a pu en faire l'analyse; plusieurs livres de chair ne lui ont fourni que $0^{gr},150$ de cette substance. « Néanmoins, dit-il, il est à désirer qu'on recherche attentivement ce corps intéressant que M. Chevreul découvrit dans le bouillon de la Compa-

gnie hollandaise, et qui ne put être retrouvé ni par M. Berzelius, ni par Simon. Moi-même, je ne pus le retrouver, en 1838, quand je fis mes recherches sur la chair musculaire. Il paraît donc que la créatine ne se trouve pas toujours dans la substance musculaire, ou qu'elle s'y trouve en quantité trop minime pour pouvoir être recueillie. Quoi qu'il en soit, il est remarquable que cette substance, si bien caractérisée par ses propriétés chimiques, se rencontre dans la chair d'animaux si différents entre eux. »

Voilà à peu près tout ce que l'expérience a fait connaître au sujet de l'acide lactique et de la créatine. Quant aux citations qui concernent les substances décrites dans les ouvrages sous le nom de *principes de la chair,* nous croyons devoir les passer sous silence, puisque ces substances ne sont que peu étudiées, et que tout leur rôle se borne à précipiter l'acétate de plomb, le bichlorure de mercure, l'acide tannique et le sel d'étain.

Ce n'est qu'après de nombreuses tentatives, qu'on a pu, au début de ces recherches, réussir à extraire de la décoction de chair de poulet une petite quantité de créatine; en examinant les propriétés chimiques de ce corps, on reconnut bientôt que la difficulté de sa préparation tenait à une modification qu'il éprouve en présence de l'acide libre de la chair, et que c'était par suite de cette modification qu'il perd la propriété de cristalliser.

La préparation de l'acide libre azoté de la chair était également accompagnée de grandes difficultés, et il ne fallait rien moins qu'une étude attentive des substances qui l'accompagnent, pour arriver à la méthode facile qui va être décrite.

En épuisant par l'eau, de la chair musculaire bien hachée et retirée d'animaux récemment tués, on obtient un liquide rougeâtre dont l'odeur est celle du sang de différentes classes d'animaux. Quand on évapore ce liquide au

bain-marie, l'albumine se coagule, ainsi que l'a observé M. Berzelius; mais le liquide conserve sa couleur. L'albumine se dépose d'abord en masse gélatineuse, peu colorée, puis en flocons; la matière colorante ne se sépare qu'à une température plus élevée. Il est facile de reconnaître le moment où toute l'albumine s'est déposée et alors que la matière colorante est encore en dissolution. En faisant bouillir de nouveau dans une capsule d'argent ou de porcelaine, on parvient à séparer entièrement la matière colorante, et l'on obtient un liquide rougissant le tournesol qui se prête aisément à la filtration. L'albumine, la fibrine et le tissu cellulaire qu'on a séparés à chaud, possèdent également une réaction acide qu'on ne peut pas leur enlever par des lavages à l'eau.

Par l'ébullition dans l'eau, le résidu de la substance musculaire devient opaque, blanc, corné et dur; l'eau en extrait de la gélatine, et elle acquiert par là la propriété de se concréter après une concentration convenable.

L'extraction des matières solubles de la chair musculaire entraîne à des pertes et à l'emploi de grandes quantités d'eau qu'on peut supprimer au moyen d'une bonne presse. Le procédé qui va être décrit permettra de préparer séparément chacun des corps mentionnés; mais il faut toujours opérer au moins sur 4 à 5 kilogrammes de chair, car cette matière contient 76 à 79 pour 100 d'eau et 2 à 3 pour 100 d'albumine, et après avoir été épuisée par l'eau, elle laisse un résidu de 17 à 18 pour 100 de fibrine. Ces nombres suffiront pour démontrer que, proportion gardée, 5 kilogrammes de chair se réduisent à peu de chose dans ce cas.

Supposons qu'on opère sur 5 kilogrammes de substance; on en prend la moitié, qu'on plonge dans 2 $\frac{1}{2}$ kilogrammes d'eau, on pétrit le mélange et on l'exprime dans un sac de toile. Le résidu est mêlé avec la même quantité d'eau et exprimé de nouveau. Le liquide de la première expression est immédiatement destiné au travail; celui de la seconde

sert à épuiser la portion de chair musculaire sur laquelle on n'a pas encore opéré. Enfin on traite la première portion de chair une troisième fois par $2\frac{1}{2}$ kilogrammes d'eau pure, on exprime : le liquide qui en résulte sert à épuiser pour la seconde fois l'autre moitié de la chair que l'on traite enfin pour la troisième fois par l'eau pure, après quoi l'on exprime; on réunit toutes les liqueurs qu'on fait passer à travers un linge, on les introduit dans un grand ballon de verre, placé dans un bain-marie qu'on maintient à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ait perdu sa couleur, et que l'albumine et la matière colorante soient coagulées. L'opération est terminée quand un petit essai du liquide conserve sa limpidité après avoir été chauffé à l'ébullition dans un tube de verre.

Il arrive quelquefois que les liquides retiennent un reste de matière colorante; dans ce cas, on les sépare du coagulum d'albumine et on les fait bouillir, quelques instants, dans une capsule; opération très-facile, puisqu'on n'a plus de coagulation d'albumine à craindre.

Quand l'albumine et la matière colorante sont entièrement séparées, on filtre la liqueur, on exprime le coagulum et l'on réunit tous les liquides.

Il est bon d'éloigner autant que possible la graisse, ou de n'opérer que sur de la chair provenant d'animaux maigres, car la graisse entrave l'extraction de la chair; les toiles employées à l'expression s'imbibent de graisse et s'opposent au passage de la liqueur aqueuse.

La couleur du bouillon varie suivant l'espèce; une chair riche en sang donne une dissolution rougeâtre : c'est le cas de la chair de bœuf, de chevreau, de lièvre et de renard; la chair de veau, de poulet et de poisson fournit une dissolution presque incolore.

La chair du gibier et celle du poulet se prêtent le mieux à la préparation de la créatine; elles fournissent un bouillon limpide. Le bouillon de cheval et celui de poisson sont

toujours troubles. La saveur est la même pour tous, et le bouillon de renard ne se distingue pas, par là, de celui de bœuf. Celui de martre possède une odeur de musc qui devient plus vive à chaud.

Ces bouillons possèdent tous une réaction acide, et cette circonstance est digne d'intérêt; car la chair de bœuf, celle de mouton et de gibier, renferment une quantité assez notable de sang, dont l'alcalinité est néanmoins insuffisante pour neutraliser l'acide du liquide musculaire. Pour ma part, je crois qu'en mêlant le sang d'un animal avec les liquides qui imprègnent ses muscles, on doit obtenir non pas une réaction neutre ou alcaline, mais la réaction acide doit d'être maintenue. Ce cas est hors de doute chez le lièvre qui possède, proportion gardée, peu de sang.

Quand on concentre, à feu nu, le bouillon limpide, en évitant toutefois de le faire bouillir, il se colore et se réduit peu à peu à un liquide sirupeux brun foncé, à odeur de rôti, dans lequel il se forme à la longue quelques rares cristaux de créatine. La coloration du liquide est due aux matières déposées pendant la concentration, et qui, se modifiant en présence des parois chaudes du vase, brunissent et redeviennent solubles. Du reste, cette coloration se produit également quand on évapore au bain-marie, et on ne peut l'éviter qu'en enlevant d'abord l'acide libre qui se trouve en dissolution.

Pour arriver à ce but, on verse dans le bouillon une dissolution concentrée de baryte caustique, tant qu'il se forme un précipité blanc et sans se laisser arrêter par la circonstance que la liqueur est devenue neutre ou alcaline.

Le précipité consiste en phosphate de baryte et en phosphate de magnésie; il ne renferme pas de phosphate ammoniaco-magnésien, et l'addition d'eau de baryte ne détermine pas de dégagement d'ammoniaque; la production de cette dernière n'a été observée qu'une seule fois.

Le précipité du bouillon de poulet se dissout sans résidu

dans l'acide chlorhydrique étendu; quelquefois cependant il y a un résidu de sulfate de baryte dont la quantité est tellement minime, par rapport à la chair employée, qu'on peut hardiment considérer l'acide sulfurique comme provenant du sang qui a été entraîné.

Après avoir séparé le précipité qui contient tout l'acide phosphorique du bouillon, on concentre celui-ci dans des vases à grande surface, au bain-marie ou au bain de sable, et à une température inférieure à celle de l'ébullition. Quand le bord de la capsule devient plus chaud que le liquide, il se recouvre constamment d'un cercle brun de matières provenant de l'évaporation; ces matières se dissolvent quand on ajoute du nouveau bouillon et amènent la coloration du résidu.

Le bouillon de poulet, additionné d'eau de baryte, se maintient parfaitement limpide durant l'évaporation, si on n'a pas ajouté un excès de base; dans le cas contraire, il se recouvre d'une pellicule de carbonate de baryte.

Le bouillon de bœuf, additionné de baryte, se recouvre d'une couche muqueuse quand il est arrivé à la consistance de sirop; cette couche se divise dans l'eau et s'y gonfle sans se dissoudre.

Avec le bouillon de veau et surtout de cheval, ces couches se succèdent sans cesse; elles se laissent parfaitement enlever, ce qu'il ne faut pas négliger de faire.

Quand le liquide a été réduit à peu près au vingtième de son volume et qu'il a acquis une certaine consistance, on l'abandonne à l'évaporation lente dans un lieu tiède. Sa surface se recouvre bientôt de petites aiguilles incolores dont la formation devient très-abondante par le refroidissement. Ces aiguilles constituent la créatine.

Le procédé que nous venons de détailler, s'applique à toutes les qualités de viande; la chair de poisson nécessite seule une petite modification.

Bien divisée, cette chair ne se laisse pas exprimer; elle gonfle dans l'eau et se transforme en une masse gélatineuse

qui obstrue les pores du linge. Dans ce cas on mèle la chair avec deux fois son volume d'eau, on jette le magma sur un filtre et on déplace la dissolution par de petites quantités d'eau pure qu'on ajoute de temps en temps. Le produit est acide, incolore, légèrement opalin; sa saveur et son odeur rappellent fortement le poisson. Chauffé, il abandonne un coagulum blanc et mou; quand on ajoute de l'eau de baryte et qu'on évapore, il se produit par le refroidissement une gélatine incolore qui se remplit de cristaux de créatine au bout de vingt-quatre heures.

Les différentes espèces de chair fournissent des quantités de créatine bien différentes. La chair du martre et de la poule en donnent le plus; viennent ensuite la chair de cheval, de renard, de chevreau, de cerf et de lièvre, de bœuf, de mouton, de porc, de veau, et enfin la chair de poisson.

Ces variations dans la créatine se rencontrent jusque dans une même classe animale. Un renard, nourri de viande pendant deux cents jours, n'a pas même fourni la dixième partie de la créatine obtenue avec la chair d'un renard tué à la chasse.

La proportion de créatine que renferment les muscles d'un animal est dans un rapport sensible avec la graisse ou avec les causes qui déterminent le dépôt de celle-ci. La chair grasse ne fournit quelquefois que des quantités presque insensibles de créatine, et dans les cas les plus favorables elle en fournit moins, à égalité de fibrine, que la chair maigre. Le renard nourri de viande avait donné au delà de 500 grammes de graisse, tandis que les renards tués à la chasse n'en fournissaient presque point.

Cinquante kilogrammes de chair d'un cheval vieux et maigre ont produit près de 36 grammes de créatine; 116 poules maigres ont donné environ 72 grammes, et 43 kilogrammes de chair de bœuf n'en ont fourni que 30.

Le poids de la chair d'une seule poule se montait, en moyenne, à 203 grammes; la chair des renards tués à la chasse pesait 1 kilogramme à $1^{kil},250$.

On a vu plus haut que j'ai constaté la présence de la créatine dans la chair du bœuf, du mouton, du porc, du chevreau, du lièvre, du martre, du renard, de la poule et du brochet. Comme M. Schlossberger a également constaté cette substance dans la chair de l'alligator, on peut admettre que la créatine est un principe constitutif des muscles de tous les animaux des classes supérieures.

Il m'a été impossible de trouver de la créatine dans la substance cervicale, dans le foie et les reins; mais le cœur du bœuf en renferme abondamment et se prête très-bien à la préparation de cette substance.

Le traitement du cerveau et du foie a conduit à des observations qui promettent des résultats intéressants. Nous citerons, entre autres, le fait suivant : Quand on délaye la substance cervicale dans l'eau de baryte et qu'on passe le tout à travers un tamis fin, on obtient, à l'aide de l'ébullition, un coagulum qui contient toute la graisse, et un liquide limpide, jaunâtre, qui fournit deux sels de baryte quand on éloigne l'excès de cette dernière au moyen d'un courant d'acide carbonique. L'un d'eux est soluble dans l'alcool; les deux sels se dissolvent dans l'eau et produisent, avec les acides, un précipité blanc floconneux.

Créatine.

Les cristaux de créatine ayant été retirés des eaux mères, on les lave d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'alcool, après quoi on les dissout dans l'eau bouillante. Si la dissolution est colorée, on la décolore au moyen d'un peu de charbon animal; ainsi purifiée, elle laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux de créatine pure.

Si l'acide phosphorique n'a pas été éliminé complétement, il se retrouve à l'état de phosphate de magnésie dans la créatine retirée des eaux mères. Une nouvelle cristallisation en éloigne la majeure partie; cependant les cristaux

en retiennent toujours un petit peu. Pour s'en débarrasser complétement, on fait bouillir la dissolution avec de l'hydrate de plomb, on filtre, puis on la traite par du charbon animal qui enlève le peu d'oxyde de plomb qui s'est dissous.

Les cristaux de créatine sont incolores, transparents et très-brillants ; leur forme appartient au système du prisme rhomboïdal oblique ; ils se réunissent en groupes qui rappellent l'acétate de plomb. A 100 degrés, les cristaux perdent de l'eau et deviennent opaques.

A 100 degrés : $0^{gr},485$ de créatine cristallisée ont perdu 0,059 d'eau, ce qui correspond à 12,16 pour 100 ;

A 100 degrés : $0^{gr},3582$ de créatine cristallisée ont perdu 0,044 d'eau, ce qui correspond à 12,28 pour 100 ;

A 100 degrés : $0^{gr},5835$ de créatine cristallisée ont perdu 0,0705 d'eau, ce qui correspond à 12,08 pour 100 ;

A 100 degrés : $0^{gr},603$ de créatine cristallisée ont perdu 0,0753 d'eau, ce qui correspond à 12,18 pour 100.

100 parties perdent donc en moyenne 12,17 pour 100.

Brûlée avec de l'oxyde de cuivre, la créatine sèche a donné un mélange gazeux formé de 388 volumes d'azote pour 1036 d'acide carbonique. D'après cela, la créatine renferme 3 volumes d'azote (1) sur 8 volumes d'acide carbonique.

Les combustions, faites avec du chromate de plomb, ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},5628$ de créatine cristallisée ont produit 0,6764 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},5830$ de créatine cristallisée ont produit 0,693 d'acide carbonique et 0,388 d'eau.

(1)

Le tube II a renfermé	89 vol. d'azote et	217 vol. d'acide carboniq.
Le tube III a renfermé	64	156
Le tube IV a renfermé	78	219
Le tube V a renfermé	77	224
	80	220
	388	1036

III. $0^{gr},545$ de créatine cristallisée ont produit 0,658 d'acide carbonique et 0,367 d'eau.

IV. $0^{gr},2884$ de créatine cristallisée ont produit 1,300 de chlorure double de platine et d'ammonium, ce qui est égal à 28,32 pour 100 d'azote.

Réduits en centièmes, ces nombres conduisent au tableau suivant :

	I.	II.	III.
Carbone......	32,77	32,91	32,41 (*)
Azote........	28,32	28,32	28,32
Hydrogène....	»	7,33	7,39
Oxygène......	»	31,44	31,88
		100,00	100,00

et ils s'accordent avec la formule

8 éq. de carbone..	48	32,22
3 éq. d'azote.....	42	28,19
11 éq. d'hydrogène.	11	7,38
6 éq. d'oxygène...	48	32,21
Équivalent de la créatine cristallisée....	149	100,00

I. $0^{gr},3145$ de créatine sèche ont fourni, au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,4195 d'acide carbonique et 0,197 d'eau.

II. $0^{gr},4085$ de créatine sèche ont fourni, au moyen du chromate de plomb, 0,5590 d'acide carbonique et 0,2348 d'eau.

En 100 parties, ces analyses donnent

(C : Az = 8 : 3).

	I.	II.
Carbone.........	36,38	36,93
Azote..........	31,91	32,39
Hydrogène.....	6,96	6,96
Oxygène.......	24,75	23,72
	100,00	100,00

(*) Dans la combustion des substances azotées au moyen du chromate de plomb, il se produit toujours, comme on sait, de l'acide nitreux; il est pos-

d'accord avec la formule

8 éq. de carbone...	48	36,64
3 éq. d'azote......	42	32,06
9 éq. d'hydrogène..	9	6,87
4 éq. d'oxygène....	32	24,43
Équivalent de la créatine sèche.....	131	100,00

La créatine cristallisée correspond donc à la formule

$$C^8 Az^3 H^7 O^4 + 2 Aq.$$

1 éq. de créatine sèche......	131	87,92
2 éq. d'eau...............	18	12,08
	149	100,00

Si l'on compare la formule de la créatine avec celle du sucre de gélatine, on trouve que la créatine cristallisée renferme les éléments de 1 équivalent de sucre de gélatine et 1 équivalent d'ammoniaque ;

$$C^8 Az^2 H^{11} O^6 = C^8 Az^2 H^8 O^6 + Az H^3.$$

La créatine est très-soluble dans l'eau bouillante. Une dissolution aqueuse, saturée à chaud, se prend par le refroidissement en une masse composée d'aiguilles brillantes; une dissolution étendue ne la laisse déposer que très-lentement, mais alors les cristaux sont plus volumineux.

Mille parties d'eau à 18 degrés en dissolvent 13,44 ; ou bien 1 partie de créatine se dissout dans 74,4 d'eau.

L'alcool anhydre n'en dissout presque pas ; 9410 parties en dissolvent une ; elle est plus soluble dans l'alcool aqueux.

La dissolution aqueuse et froide de la créatine possède une saveur légèrement amère qui persiste dans le gosier. Pour peu qu'elle renferme de substance étrangère, elle se couvre de moisissures, et acquiert en même temps une

sible que l'excès de carbone provienne d'une petite quantité d'acide nitreux qui a échappé à l'action réductrice du cuivre métallique.

odeur repoussante. Ce fait a déjà été observé par M. Chevreul.

La créatine ne possède aucune des propriétés qui caractérisent les bases organiques. Elle se dissout à chaud dans l'eau de baryte, et s'en sépare par le refroidissement sans s'être modifiée. Les cristaux ne contiennent pas de baryte, et l'acide carbonique précipite toute la baryte qui était en dissolution. Quand on la fait bouillir avec l'eau de baryte, elle se décompose, il se dégage de l'ammoniaque, la liqueur se trouble même à l'abri de l'air, et il se dépose du carbonate de baryte, grenu et cristallin.

La couleur du peroxyde de plomb ne change pas dans une dissolution de créatine saturée à chaud; le peroxyde reste intact même à l'ébullition, et les cristaux qui se déposent, par le refroidissement, sont exempts d'oxyde de plomb.

Quand on dissout de la créatine dans une dissolution d'hypermanganate de potasse, la couleur rouge de ce sel ne disparaît qu'à la longue et dans un endroit chaud : le changement a lieu sans dégagement sensible de gaz; toute la créatine a disparu, et quand on fait évaporer le liquide, il se dépose des cristaux blancs. De son côté, la potasse est en partie combinée à l'acide carbonique.

Les acides minéraux concentrés exercent une action remarquable. Quand on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution froide de créatine, il n'y a pas d'action; mais quand on la chauffe avec de l'acide plus concentré, toute la créatine disparaît. Les acides sulfurique, phosphorique et nitrique agissent de la même manière. En dissolvant de la créatine dans l'un de ces acides, et en évaporant la dissolution à une température modérée, on obtient des cristaux très-solubles dans l'alcool, et qui renferment une portion de l'acide en combinaison; ils se distinguent donc de la créatine, qui est insoluble dans l'alcool.

Le corps qui résulte de cette réaction est tout à fait dif-

férent de la créatine ; il constitue un alcali organique que nous appellerons *créatinine*.

Créatinine.

En soumettant à un courant de gaz chlorhydrique sec de la créatine cristallisée et placée dans un appareil de dessiccation de Liebig, le poids de l'appareil augmente d'abord ; mais quand on continue à chauffer et qu'on fait arriver un courant d'air sec, le poids de l'appareil diminue et revient sensiblement à ce qu'il était d'abord. D'après cela, on serait disposé de croire que la créatine ne fixe pas d'acide chlorhydrique dans ces circonstances ; mais ce qui prouve qu'il n'en est pas ainsi, c'est l'eau qui se dégage constamment pendant l'expérience et jusqu'à ce que le poids de l'appareil soit devenu constant. D'ailleurs si on se sert de créatine sèche, on observe constamment une augmentation de poids.

Le corps qui se forme dans ces circonstances est du chlorhydrate de créatinine neutre.

Ce sel s'obtient également quand on fait évaporer de la créatine avec de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on chauffe la masse évaporée au bain-marie, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique libre soit dégagé.

En versant sur 1 partie de créatine 100 parties d'acide sulfurique étendu, formé de 27 parties d'acide concentré et de 73 parties d'eau, et évaporant à sec avec la précaution de chauffer jusqu'à ce que l'humidité ait disparu, il reste du sulfate neutre de créatinine.

L'un et l'autre de ces deux sels peuvent servir maintenant à préparer la créatinine.

En projetant du carbonate de baryte dans une dissolution aqueuse bouillante de sulfate de créatinine, tant qu'il y a effervescence et jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction alcaline, il se forme du sulfate de baryte, et la dissolution retient de la créatinine pure.

Pour le chlorhydrate, on se sert d'hydrate de plomb qu'on fait bouillir avec la dissolution aqueuse de ce sel. Pour cela, on dissout le chlorhydrate de créatinine dans 24 à 30 parties d'eau, on fait bouillir dans une capsule de porcelaine, et l'on y introduit peu à peu de l'hydrate de plomb délayé dans l'eau; il se produit d'abord du chlorure de plomb, et la liqueur conserve sa réaction acide : cependant, en continuant l'addition d'hydrate, la dissolution devient neutre et même légèrement alcaline. Si maintenant on ajoute à la liqueur le triple de l'hydrate déjà employé, et qu'on maintient le mélange en ébullition pendant quelque temps, il arrive un moment où elle devient pâteuse et jaune : à ce point, la décomposition est complète; on filtre et on lave le résidu, et au moyen d'un peu de charbon animal, on élimine le plomb qui a pu rester en dissolution.

Cette méthode repose sur la transformation du chlorure de plomb en oxychlorure, qui est tout aussi insoluble que le chlorure d'argent.

La dissolution est complétement exempte de chlore, et renferme de la créatinine pure qui cristallise après une concentration convenable au bain-marie.

Les deux méthodes qui viennent d'être décrites exigent qu'on ne fasse usage que de carbonate de baryte et d'hydrate de plomb purs, car on voit que toutes les impuretés de ces deux sels resteraient dans la dissolution de créatine.

La créatine cristallise dans le système du prisme rhomboïdal oblique; sa forme est une combinaison du prisme ∞P, avec la face terminale oP et la face terminale clinodiagonale $\infty P \infty$. L'orthodiagonale est plus petite que la clinodiagonale. L'angle $oP : \infty P \infty$ a été trouvé égal à $69^\circ 24'$; c'est l'angle que l'axe principal forme avec la clinodiagonale. L'angle des faces latérales ∞P dans la section ortho-

diagonale égale 98°20′; cet angle s'accorde avec celui que $\infty P \infty$ forme avec ∞P, et qui est de 130°50′ (1).

La créatinine est beaucoup plus soluble dans l'eau froide que la créatine : 11,5 parties d'eau à 16 degrés en dissolvent une; l'eau chaude en dissout encore bien plus.

La dissolution aqueuse bleuit le tournesol rougi; et quand on place un cristal de créatinine sur du papier de curcuma, il se forme une tache brune à l'endroit du contact. A l'état concentré, la dissolution possède une saveur caustique analogue à de l'ammoniaque étendue.

L'alcool bouillant dissout la créatinine et la laisse déposer en cristaux par le refroidissement : 1000 parties d'alcool à 16 degrés dissolvent 9,8 parties de créatinine.

Les propriétés chimiques de cette base sont en tout semblables à celles de l'ammoniaque.

En versant une dissolution de créatinine dans une dissolution moyennement concentrée de nitrate d'argent, il se forme aussitôt une masse de petites aiguilles blanches, très-solubles dans l'eau chaude et qui se déposent inaltérées quand le liquide se refroidit. Ces cristaux constituent une combinaison basique de nitrate d'argent et de créatinine.

La créatinine forme, avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc, caséeux, qui se transforme au bout de quelques minutes en masses cristallisées, formées de fines aiguilles transparentes.

Avec le protochlorure d'étain, la créatinine produit immédiatement un précipité grenu et cristallin, de la forme de grains arrondis qui ne sont autre chose que des groupes concentriques de petites aiguilles microscopiques.

La créatinine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons,

---

(1) Les déterminations cristallographiques de ce Mémoire sont dues à M. Hermann Kopp.

et elle forme avec les sels de cuivre des composés bleus et cristallisables.

Le bichlorure de platine ne précipite pas le chlorhydrate de créatinine en dissolution étendue; mais quand on évapore à une température modérée, il se produit d'assez grands cristaux jaunes, transparents, assez solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool.

Cette combinaison se forme encore quand on évapore une dissolution de créatine additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et de bichlorure de platine. Par sa composition, elle correspond au chlorure double e platine et d'ammonium.

L'action du gaz chlorhydrique sur la créatine permet de prévoir la composition de la créatinine.

$0^{gr},5775$ de créatinine cristallisée n'ont augmenté, à 100 degrés, que de 0,002. Dissous dans l'eau et précipité par le nitrate d'argent, le résidu a donné 0,5605 de chlorure d'argent; ce qui correspond à 24,68 d'acide chlorhydrique.

Le peu de changement qui s'est opéré dans le poids de la matière fait supposer que la substance a perdu, en eau, une quantité équivalente à l'acide chlorhydrique fixé.

La créatinine cristallisée perdant à 100 degrés 12,08 pour 100 d'eau, il est clair que, dans l'expérience ci-dessus, elle a abandonné deux fois cette quantité, puisqu'en fixant 24,68 pour 100 d'acide chlorhydrique, la créatinine aurait dû augmenter considérablement de poids. Et comme 1 équivalent d'acide chlorhydrique égale 36,5, et que 36,5 d'eau correspondent à 4 équivalents, il en résulte que 1 équivalent d'acide chlorhydrique s'est mis à la place de 4 équivalents d'eau.

Il résulte encore de là que, dans un courant de gaz chlorhydrique, le poids de la créatine sèche doit augmenter de 14,05 pour 100. Et, en effet, $0^{gr},5820$ de créatine sèche

fixent 0,084 d'acide chlorhydrique, ce qui correspond à 14,46 pour 100.

La transformation de la créatine en créatinine sous l'influence des acides minéraux repose donc sur une séparation de 4 équivalents d'eau. En retranchant ces derniers de la formule de la créatine, on obtient pour la créatinine les nombres qui suivent :

		Sur 100 parties.
8 éq. de C...........	48	42,48
3 éq. de Az..........	42	37,17
7 éq. de H...........	7	6,19
2 éq. de O...........	16	14,16
	113	100,00

Ces résultats théoriques sont pleinement confirmés par l'expérience. 0gr,3418 de créatinine, brûlés par le chromate de plomb, ont donné 0,5332 d'acide carbonique et 0,1965 d'eau. La même substance a fourni un mélange gazeux formé de 434 volumes d'azote et 1132 volumes d'acide carbonique (1).

La créatinine est donc composée de :

Carbone.............	42,54
Azote...............	37,20
Hydrogène...........	6,38
Oxygène.............	13,88
	100,00

La créatinine diffère de la caséine et de la théine par

(1)

Le tube II a donné....	75	Az et	187	CO^2,
Le tube III a donné....	77		197	
Le tube IV a donné....	79		207	
Le tube V a donné....	48		126	
Le tube VI a donné....	70		200	
Le tube VII a donné....	85		215	
	434		1132	

$Az : CO^2 = 3 : 8$.

1 atome d'amide :

$$\underbrace{C^8 Az^3 H^7 O^2}_{\text{créatinine}} = \underbrace{C^8 Az^2 H^5 O^2}_{\text{caféine}} + Az H^2.$$

Créatine et créatinine, principes constituants de l'urine de l'homme.

Quand on compare les résultats des analyses de la créatine et de la créatinine avec la composition de la substance découverte il y a quatre ans dans l'urine, par M. Pettenkofer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LII, page 97), on remarque, sans peine, que la créatine et la créatinine ont une certaine liaison avec cette substance. M. Pettenkofer a obtenu, par la combustion, un mélange gazeux formé de 8 volumes d'acide carbonique et 3 volumes d'azote; ce sont, comme on voit, les nombres que nous avons trouvés plus haut. Mais les résultats diffèrent pour l'hydrogène et l'oxygène. La substance retirée de l'urine renferme un équivalent d'eau de moins que la créatine sèche et un équivalent d'eau de plus que la créatinine.

Je n'avais certes aucun motif pour mettre en doute l'exactitude de l'observation de M. Pettenkofer; néanmoins l'importance de la question me commandait de comparer les propriétés de cette substance avec celle des matières en question.

Pour préparer cette substance, ce chimiste neutralisa de l'urine fraîche avec du carbonate de soude, et évapora à cristallisation : les différents sels se séparent, et les eaux mères sont extraites par l'alcool ; la dissolution alcoolique, additionnée d'une dissolution concentrée de chlorure de zinc, laisse déposer, au bout de quelques heures, de petits cristaux durs et grenus, renfermant du chlorure de zinc et une matière organique. Pour séparer cette dernière, on dissout les cristaux dans l'eau chaude, on en sépare le zinc par l'eau de baryte, on évapore le tout, et

après avoir dissous le résidu dans l'alcool, on en précipite la baryte par l'acide sulfurique. Après avoir fait bouillir avec de l'oxyde de plomb, pour éloigner les acides sulfurique et chlorhydrique, la liqueur alcoolique ne retient plus que la substance en question qui se sépare en masse blanche cristalline quand on évapore.

Je suis parvenu à préparer cette substance plus simplement de la manière suivante : On neutralise l'urine avec du lait de chaux, et on ajoute du chlorure de calcium tant qu'il se sépare du phosphate de chaux; on filtre ensuite et on évapore jusqu'à cristallisation des sels. Les eaux mères sont séparées par filtration et additionnées d'une dissolution sirupeuse de chlorure de zinc (1 partie de sel sur 32 parties d'eaux mères).

Au bout de trois ou quatre jours, la combinaison de zinc s'est séparée en majeure partie sous forme de verrues jaunes. On lave ce dépôt avec de l'eau, et on le dissout dans l'eau bouillante; on ajoute de l'hydrate de plomb jusqu'à ce qu'il se produise une réaction franchement alcaline. Par ce moyen on sépare le zinc et l'acide chlorhydrique, et la substance seule reste en dissolution. On n'a plus qu'à traiter par un peu de charbon animal qui enlève une matière colorante jaune avec un peu d'oxyde de plomb, pour obtenir une dissolution pure qu'on évapore à siccité.

Les deux procédés qui viennent d'être décrits fournissent l'un et l'autre un corps blanc, cristallin, qui jouit de propriétés identiques. Un examen attentif fit voir bientôt que ce corps est un mélange de deux autres se séparant aisément par l'alcool bouillant qui dissout difficilement l'un des deux. En chauffant une portion de cette substance avec huit ou dix fois son poids d'alcool, il reste un résidu, identique avec la substance cristallisée qui se dépose d'abord dans la dissolution alcoolique. Les eaux mères, évaporées, fournissent une nouvelle cristallisation dont la forme et les propriétés diffèrent entièrement de

celles des premières. Le corps qui cristallise en premier lieu renferme de l'eau de cristallisation, et il est sans action sur les couleurs végétales; la dissolution aqueuse de l'autre possède une forte réaction alcaline; ses cristaux ne sont pas efflorescents.

L'analyse de ces deux corps confirme ce que leurs formes et leurs propriétés font supposer. Le corps qui cristallise en premier lieu est de la créatine, l'autre est de la créatinine. La créatine extraite de l'urine a fourni, par sa combustion avec l'oxyde de cuivre, un mélange gazeux renfermant 3 volumes d'azote pour 8 volumes d'acide carbonique (1).

I. 0gr,6085 ont perdu à 100 degrés 0,0775 d'eau égal à 12,77 pour 100.

II. 0gr,3686 ont produit 0,500 d'acide carbonique et 0,2348 d'eau.

La partie plus soluble dans l'alcool a donné, par la combustion (2), un mélange gazeux formé de 3 volumes d'azote sur 8 volumes d'acide carbonique.

0gr,3767 du même corps ont produit 0,589 d'acide carbonique et 0,2112 d'eau.

---

(1)

Le tube II a donné	72	vol. d'azote sur 190	d'acide carbonique.
Le tube III a donné	78	205	
Le tube IV a donné	74	198	
Le tube V a donné	55	202	
Le tube VI a donné	86	177	
	365	972	

3 vol. d'azote sur 8 vol. d'acide carbonique.

(2)

Le tube II a donné	52	vol. d'azote sur 141	d'acide carbonique.
Le tube III a donné	71	189	
Le tube IV a donné	69	183	
Le tube V a donné	88	226	
	280	740	

3 vol. d'azote sur 8 vol. d'acide carbonique.

La composition centésimale de ces deux corps est donc :

	Créatine de l'urine.	Créatinine de l'urine.
Carbone........	36,90	42,64
Azote..........	32,61	37,41
Hydrogène	7,07	6,23
Oxygène........	23,42	13,72
	100,00	100,00

Ces nombres démontrent l'identité parfaite de la créatine et de la créatinine extraites de l'urine avec ces mêmes corps extraits de la chair musculaire; cette identité existe d'ailleurs aussi entre leurs propriétés.

Nous avons dit que ces deux substances ont été préparées avec de l'urine fraîche; j'ai été curieux d'examiner l'influence que la putréfaction pouvait exercer sur ces deux corps.

En faisant bouillir de l'urine putréfiée (dans laquelle toute l'urée est, comme on sait, passée à l'état de carbonate d'ammoniaque) avec du lait de chaux tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, filtrant ensuite et ajoutant du chlorure de zinc à la dissolution réduite en consistance sirupeuse, il se dépose au bout de quelques jours une quantité considérable d'une substance grenue, jaune, renfermant du chlore et du zinc, et ne se distinguant pas au microscope, de la combinaison de zinc obtenue avec l'urine fraîche. Dissoute dans l'eau bouillante et traitée par l'hydrate de plomb et le charbon animal, elle a fourni de la créatinine pure et exempte de créatine.

La créatine se détruit donc pendant la putréfaction de l'urine, tandis que la créatinine résiste.

La présence de la créatine dans la combinaison zincique doit être considérée, selon moi, comme accidentelle; le chlorure de zinc ne précipite pas les dissolutions aqueuses et chaudes de créatine; les cristaux qui se déposent sont exempts de chlore et de zinc, et se comportent en tout comme de la créatine pure.

En effet, il est évident que si l'urine fraîche renferme de la créatine libre et de la créatinine en combinaison avec un acide, cette dernière est mise en liberté quand on vient à neutraliser avec un alcali. Si ensuite on évapore le liquide au vingtième de son volume, le chlorure de zinc précipitera la combinaison double de créatinine, et ses cristaux seront mêlés de cristaux de créatine, du moment que la dissolution chaude renferme plus de créatine qu'elle n'en peut contenir à froid.

Quoique l'urine ne renferme que très-peu de ces deux substances, je préfère cependant les retirer de ce liquide; car leur préparation est plus facile et plus économique.

Chlorhydrate de créatinine. — La préparation de ce sel a déjà été indiquée. Il est assez soluble dans l'alcool bouillant, et s'en sépare en prismes courts, transparents et incolores, très-solubles dans l'eau. Quand on évapore sa dissolution, on l'obtient en larges tables transparentes, à réaction acide. En neutralisant par l'ammoniaque une dissolution alcoolique de ce sel, saturée à l'ébullition, il se dépose, par le refroidissement, de petits cristaux transparents de créatinine.

I. $0^{gr},4764$ de chlorhydrate de créatinine ont donné 0,5677 d'acide carbonique et 0,227 d'eau.

II. $0^{gr},542$ ont donné 0,513 de chlorure d'argent.

Cela fait, en 100 parties :

		Calculé.	Trouvé.
8 éq. de carbone......	48,0	32,30	32,48
3 éq. d'azote..........	42,0	28,11	28,27
8 éq. d'hydrogène.....	8,0	5,35	5,30
2 éq. d'oxygène.......	16,0	10,55	10,54
1 éq. de chlore........	35,4	23,69	23,41
Équivalent.....	149,4	100,00	100,00

Chlorure double de platine et de créatinine. — Quand on verse une dissolution de chlorhydrate de créatinine dans

une dissolution de bichlorure de platine, et qu'on évapore légèrement, il se produit des prismes rouge aurore de chlorure de platine et de créatinine; quand la formation est rapide, ce sel cristallise en grains rouge-jaunâtre et transparents.

I. $0^{gr},6086$ de ce sel, produit avec de la créatine retirée de la chair musculaire, ont laissé, après calcination, un résidu de platine égal à 0,1858.

II. $0^{gr},8608$ du même sel, préparé au moyen de la combinaison zincique de M. Pettenkofer, ont donné 0,2665 de platine.

Ce sel double est donc formé de :

	Calculé.	Trouvé.	
Créatinine et acide chlorhydrique.	69,05	69,47	69,05
Platine	30,95	30,53	30,95
	100,00	100,00	100,00

Sulfate de créatinine.— Une dissolution de créatinine, saturée à chaud et additionnée d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'elle ait une forte réaction acide, fournit, par l'évaporation, une masse saline blanche, soluble dans l'alcool chaud. Par le refroidissement, elle devient laiteuse, et, à mesure qu'elle se clarifie, elle dépose des groupes concentriques de tables tétragonales et transparentes; ces cristaux sont du sulfate de créatinine, qui conservent leur limpidité à 100 degrés.

I. $0^{gr},439$ de ce sel ont donné 0,315 de sulfate de baryte.

II. $0^{gr},5655$ de ce sel ont donné 0,6085 d'acide carbonique et 0,2563 d'eau.

Ce sel est donc formé de

			Calculé.	Trouvé.
1 atome d'acide sulfurique		40	24,68	24,65
1 atome de créatinine, 1 atome d'eau	carbone	48	29,63	29,33
	azote	42	25,92	25,44
	hydrogène	8	4,94	5,03
	oxygène	24	24,68	25,55
1 atome de sulfate de créatinine		162	100,00	100,00

Sarkosine.

Si dans une dissolution de créatine, saturée et bouillante, on verse une quantité d'hydrate de baryte cristallisée, qui représente dix fois le poids de la créatinine employée, le liquide reste limpide d'abord; par une ébullition prolongée, il se dégage beaucoup d'ammoniaque, la liqueur se trouble et laisse déposer une poudre blanche, cristalline, qui augmente tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Si l'on continue d'ajouter de la baryte et de l'eau dans la liqueur maintenue en ébullition, on obtient, après filtration, un liquide limpide qui contient de la baryte libre et une nouvelle base organique que nous appellerons *sarkosine*. Le résidu du filtre n'est plus que du carbonate de baryte pur.

A l'aide d'un courant d'acide carbonique, on précipite la baryte en excès, et la dissolution, filtrée et évaporée à consistance sirupeuse, fournit un liquide sirupeux qui se prend en masse au bout de quelque temps; cette masse est composée de lames larges, transparentes et incolores.

Dans cette préparation, il est indispensable d'employer de la baryte pure; car toutes les impuretés qu'elle pourrait contenir se retrouveraient dans la base organique et seraient difficiles à séparer.

Il y a encore une dernière précaution à employer pour obtenir la sarkosine pure; il faut la transformer en sulfate et la déplacer ensuite de cette combinaison. On ajoute donc un petit excès d'acide sulfurique étendu à la base qu'on a obtenue par l'évaporation du liquide filtré; on réduit à consistance sirupeuse, on y verse de l'alcool, et l'on mélange les deux liquides au moyen d'une baguette de verre; par ce moyen, le sulfate sirupeux se prend en poudre cristalline, qu'on lave avec de l'alcool froid; on la dissout ensuite dans l'eau, et on la chauffe avec du carbonate de baryte pur, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'efferves-

cence, et que toute réaction acide ait disparu. La liqueur filtrée contient, actuellement, de la sarkosine pure; on l'évapore à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à la cristallisation.

La sarkosine cristallise en prismes rhomboïdaux droits terminés par des pointements dont les rapports avec les faces du prisme sont exprimés par la formule $\infty P . \overline{P}\infty$. Les faces ∞P étaient seules assez miroitantes pour se prêter à une mesure approximative. Les angles du prisme furent trouvés égaux à 103 et 70 degrés. Quelquefois il se présente des traces de faces de P et de oP.

Ces cristaux sont incolores, parfaitement transparents et assez volumineux; très-solubles dans l'eau, ils le sont très-peu dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. Ils conservent leur aspect à 100 degrés; à une température un peu plus élevée, ils fondent et se subliment sans résidu. En exposant quelques cristaux de sarkosine placés entre deux verres de montre, à une température de 100 degrés, le verre supérieur se recouvre, au bout de quelque temps, d'un tissu de cristaux de sarkosine sublimée.

Soumise à l'analyse, la sarkosine a fourni les résultats suivants :

Brûlée avec l'oxyde de cuivre, elle fournit un mélange gazeux renfermant 1 volume d'azote sur 6 volumes d'acide carbonique. Sur 6 équivalents de carbone, ce corps renferme donc 1 équivalent d'azote (1).

I. $0^{gr},3843$ de sarkosine ont donné 0,574 d'acide carbonique et 0,2735 d'eau.

---

(1)

	Azote.	Acide carbonique.
Tube II.	42	233
Tube III.	38	241
Tube IV.	40	230
Tube V.	40	243
Tube VI.	43	252
	203	1192

1 volume d'azote sur 6 volumes d'acide carbonique.

II. 0^{gr},3666 de sarkosine ont donné 0,550 d'acide carbonique et 0,2578 d'eau.

Cela fait, en 100 parties :

		Calculé.	Trouvé.	
6 éq. de carbone..........	36	40,45	40,73	40,90
1 éq. d'azote.............	14	15,73	15,84	15,90
7 éq. d'hydrogène.........	7	7,86	7,90	7,82
4 éq. d'oxygène...........	32	35,96	35,53	35,38
Équivalent de la sarkosine...	89	100,00	100,00	100,00

En dissolution dans l'eau, la sarkosine n'agit pas sur les couleurs végétales; elle possède une saveur douceâtre légèrement métallique. Elle est sans action sur une dissolution étendue de bichlorure de mercure ou de nitrate d'argent; mais si l'on introduit un cristal de sarkosine dans une dissolution saturée de sublimé, il se dissout aussitôt et l'on voit, au bout de peu de temps, se former une masse d'aiguilles fines et transparentes, qui finissent par envahir tout le liquide. Ces aiguilles constituent une combinaison double.

L'acétate de cuivre en dissolution se colore en bleu intense au contact de la sarkosine; et quand on évapore légèrement, il se forme des lames minces d'un sel double.

Le chlorhydrate de sarkosine n'est pas précipité par le bichlorure de platine, même en excès; mais, en abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée, il se dépose bientôt des octaèdres aplatis, jaunes, à faces très-larges, superposées en escalier. A l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther, on peut aisément enlever l'excès de bichlorure de platine, et les cristaux s'obtiennent de cette manière tout à fait purs.

Le chlorure double de platine et de sarkosine, séché à l'air, perd à 100 degrés, 6,7 pour 100 d'eau.

0^{gr},4544 de la combinaison sèche ont donné, par la calcination, un résidu de platine égal à 0,1527.

Si ce sel était composé comme le chlorure double de platine et d'ammonium, il contiendrait :

			Sur 100 parties. Théorie.	Expérience.
1 éq. de sarkosine..........	89,0			
1 éq. d'acide chlorhydrique...	36,4	196,2	66,55	66,40
2 éq. de chlore.............	70,8			
1 éq. de platine............	»	98,7	33,45	33,60
1 éq. de chlorure double....	249,9		100,00	100,00

Chauffé au bain-marie, il perd 5,7 pour 100 d'eau; ce qui correspond à 2 atomes.

Sulfate de sarkosine.— Il a déjà été question de la préparation de ce sulfate. Quand le résidu lavé à l'alcool froid est mis en ébullition avec dix ou douze fois son volume d'alcool chaud, il se dissout en ne laissant qu'un léger résidu de sulfate de baryte ; par le refroidissement, la liqueur dépose des tables tétragonales, transparentes et incolores, qui ressemblent beaucoup au chlorate de potasse. Peu solubles dans l'alcool froid, elles se dissolvent aisément dans l'eau et s'en séparent en grandes lames. La dissolution aqueuse de ce sel réagit acide, ainsi que sa dissolution alcoolique, de sorte qu'on ne peut décider quand il faut cesser les lavages de ce sel. De là vient l'excès d'acide sulfurique qu'on a obtenu dans les analyses.

I. A 100 degrés, 0gr,6928 de sulfate de sarkosine ont perdu 0,049 d'eau, et fourni ensuite 0,5470 de sulfate de baryte égal à 29,25 de sel sec.

II. 0gr,5899 du même sel ont perdu 0,0385 d'eau, et fourni ensuite 0,4870 de sulfate de baryte égal à 30,36 d'acide sulfurique.

I. 0gr,3745 de sulfate de sarkosine, ou 0,2608 après déduction de l'acide sulfurique, ont fourni 0,3475 d'acide carbonique.

II. 0gr,3388 du même sel, ou 0,2389, déduction faite de l'acide sulfurique, ont fourni 0,3087 d'acide carbonique et 0,1735 d'eau.

III. $0^{gr},2674$ ou 0,1865 après avoir retranché l'acide sulfurique, ont donné 0,2475 d'acide carbonique et 0,138 d'eau.

Si le sulfate de sarkosine est composé comme les sulfates des autres bases organiques, il doit être formé de 1 équivalent de sarkosine et de 1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté; par conséquent, en retranchant l'acide sulfurique, on doit obtenir une formule qui comprend 1 équivalent de base organique sur 1 équivalent d'eau.

La formule

$$C^6 Az H^7 O^4 + HO$$

donnerait, en centièmes :

		Théorie	Analyse.		
6 éq. de carbone..	36	36,73	36,34	35,69	36,28
1 éq. d'azote.....	14	»	»	»	»
8 éq. d'hydrogène..	8	8,16	7,90 (*)	8,16	8,25
5 éq. d'oxygène...	40	»	»	»	»
	98				

La diminution de poids que le sulfate de sarkosine éprouve à 100 degrés correspond à 6,1 pour 100 d'eau, ce qui fait 1 atome d'eau de cristallisation.

Ce sel est formé de :

		A 100 degrés.	Trouvé.	
1 éq. d'acide sulfurique...	40	28,89	29,25	30,36
1 éq. d'eau...........	8	71,11	70,75	69,64
1 éq. de sarkosine.......	89			
Poids atom. de la sarkosine.	137	100,00	100,00	100,00

Le manque de substance m'a forcé d'abandonner l'étude de cette base intéressante. Cependant je suis convaincu que sa composition et son équivalent sont mis hors de doute.

(*) La perte d'hydrogène est due à ce que, par le mélange avec le chromate de plomb, le sel s'est décomposé, de sorte que l'eau de l'acide sulfurique fut mise en liberté et enlevée en partie pendant la dessiccation au moyen de la pompe.

La formule que nous venons d'en donner explique très-bien sa production au moyen de la créatine.

En retranchant les éléments de la sarkosine de ceux de la créatine cristallisée, il reste une formule qui correspond avec la composition de l'urée :

$$\underbrace{C^8Az^3H^{11}O^6}_{\text{créatine}} = \underbrace{C^6AzH^7O^4}_{\text{sarkosine}} + \underbrace{C^2Az^2H^4O^2}_{\text{urée}}$$

D'après cela il est évident que, dans la décomposition de la créatine par la baryte, l'acide carbonique et l'ammoniaque qui se forment, sont des produits secondaires qui doivent leur origine à l'urée; on a vu, en effet, que par une ébullition prolongée avec de l'eau de baryte, l'urée se transforme en acide carbonique et en ammoniaque. J'ai constaté, en outre, qu'en soumettant la créatine au même traitement, la liqueur renferme de l'urée, quand on l'examine avant que toute la créatine soit décomposée. Si on interrompt la réaction au moment où le dégagement d'ammoniaque est le plus fort, qu'on précipite la baryte libre par l'acide carbonique, qu'ensuite on évapore à siccité, on obtient, par l'addition de l'acide nitrique, une masse cristalline de nitrate d'urée; on n'a plus qu'à exprimer cette masse et la traiter par l'alcool pour obtenir la substance cristallisée.

Si l'on chauffe cette dissolution alcoolique avec un peu d'hydrate de plomb, il se sépare du nitrate de plomb, et le liquide évaporé produit des prismes incolores, dont la dissolution aqueuse donne instantanément avec l'acide oxalique, un précipité cristallin qui fond à chaud, en dégageant de l'ammoniaque, et qui laisse un résidu blanc, volatil à une température plus élevée, en dégageant de l'hydrate d'acide cyanique.

D'après la formule que nous attribuons à la sarkosine, cette base renferme les mêmes éléments dans le même rap-

port que la lactamide, découverte par M. Pelouze, et l'uréthane, découverte par M. Dumas; mais l'insolubilité de la sarkosine dans l'alcool et dans l'éther la distingue suffisamment de ces deux substances.

La sarkosine et l'urée ne sont pas les seuls produits de décomposition de la créatine par la baryte. Quand on verse de l'eau dans l'alcool d'où le sulfate de sarkosine s'est déposé, qu'on neutralise la liqueur par du carbonate de baryte, il se sépare de la dissolution sirupeuse, de longs prismes ou des lamelles. Cette substance se dépose longtemps avant la sarkosine; elle possède une réaction acide; c'est ce qui me fit croire d'abord que j'avais affaire à un acide, mais il se volatilise complétement à chaud et sans laisser un résidu de baryte. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; ils se dissolvent dans environ 30 parties d'éther. Leur dissolution aqueuse est sans action sur les sels d'argent, de chaux et de baryte, le bichlorure de mercure et l'acétate de plomb.

Il a été impossible de recueillir assez de matière pour décider, par une analyse, si ce corps est de l'uréthane à laquelle il ressemble sous beaucoup de rapports.

Acide inosique.

En concentrant les eaux mères du bouillon d'où on a extrait la créatine, et en ajoutant peu à peu de l'alcool jusqu'à ce que le liquide devienne laiteux, il se dépose au bout de quelques jours des cristaux qu'on sépare des eaux mères et qu'on lave à l'alcool.

Ces cristaux sont jaunes ou blancs, grenus, lamelleux ou groupés en aiguilles; ils constituent un mélange de différents corps parmi lesquels on concentre toujours de la créatine. Si la baryte n'a pas précipité tout l'acide phosphorique du bouillon, le dépôt cristallisé renferme, en outre, du phosphate de magnésie. Mais la substance domi-

nante est le sel de potasse ou de baryte d'un acide nouveau, que nous nommerons *acide inosique*.

En employant, juste, la quantité de baryte nécessaire pour précipiter l'acide phosphorique, l'acide inosique se trouvera à l'état de sel de potasse; avec un excès de baryte, il se forme de l'inosate de baryte ou un mélange des deux.

Pour préparer cet acide, on dissout le dépôt dans l'eau chaude, et l'on ajoute une dissolution de chlorure de barium; il se forme alors des cristaux d'inosate de baryte, qui sont purs au bout d'une seconde cristallisation.

L'inosate de baryte ou celui de cuivre se prêtent très-bien à la préparation de l'acide inosique; le premier se décompose au moyen de l'acide sulfurique, et le second au moyen de l'hydrogène sulfuré.

La dissolution qu'on obtient par la décomposition du sel de cuivre est toujours trouble, brune, par suite d'un peu de sulfure de cuivre tenu en suspension; un traitement par le charbon animal suffit pour la rendre incolore.

L'acide inosique étendu qu'on obtient de cette manière possède une forte réaction acide, et possède une saveur de bouillon très-agréable: évaporée à consistance de sirop, elle ne dépose pas de cristaux; mais quand on la traite par un peu d'alcool, cette dissolution sirupeuse se transforme en une masse dure, presque insoluble dans l'alcool. Ce dernier la précipite également de sa dissolution aqueuse; concentrée, le précipité est blanc et floconneux. Cet acide est insoluble dans l'éther.

Je n'avais pas assez d'acide libre pour en faire une analyse; mais l'analyse du sel de baryte est suffisante pour donner une idée de sa composition.

0gr,312 d'inosate de baryte, séchés à 100 degrés, ont donné 0,565 de chlorure double de platine et d'ammonium égal à 11,370 pour 100 d'azote.

Par la combustion de l'inosate de cuivre, on obtient un

mélange gazeux formé de 137 volumes d'azote et de 673 volumes d'acide carbonique ; il en résulte que l'acide inosique renferme 5 équivalents de carbone sur 1 d'azote (1).

I. 0^{gr},4493 de sel de baryte sec ont donné 0,2043 de sulfate de baryte égal à 30,07 de baryte.

II. 0^{gr},5430 de sel de baryte sec ont donné 0,2546 de sulfate de baryte égal à 30,75 de baryte.

III. 0^{gr},4248 de sel de baryte sec ont donné 0,381 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

IV. 0^{gr},4178 de sel de baryte sec ont donné 0,380 d'acide carbonique et 0,0975 d'eau.

L'inosate de baryte sec renferme donc :

		Calculé.	Trouvé.	
10 éq. de carbone.....	60	23,96	24,46	24,80
2 éq. d'azote.........	28	11,18	11,37	11,37
6 éq. d'hydrogène....	6	2,40	2,64	2,59
10 éq. d'oxygène......	80	31,95	31,12	30,83
1 éq. de baryte.......	76,4	30,51	30,41	30,41
1 éq. d'inoxate de baryte.	250,4	100,00	100,00	100,00

L'acide combiné avec la baryte renferme donc :

10 équivalents de carbone,
2 équivalents d'azote,
6 équivalents d'hydrogène,
10 équivalents d'oxygène.

En remplaçant la baryte par 1 équivalent d'eau, la formule de l'acide inosique devient

$$C^{10} Az^{2} H^{7} O^{11}.$$

(1)

	Azote.	Acide carbonique.
Le tube II a donné	49	235
Le tube III a donné	45	245
Le tube IV a donné	42,5	193,5
	136,5	673,5

$Az : CO^2 = 1 : 5.$

Inosates.

L'acide inosique libre ne précipite ni l'eau de chaux ni l'eau de baryte; mais quand on abandonne ces mélanges à l'air, il se forme des écailles nacrées d'inosate de chaux ou de baryte. L'acide libre, ainsi que ses sels solubles, précipitent l'acétate de cuivre; le précipité est d'un beau vert bleu, insoluble dans l'eau bouillante et ne noircissant pas même quand on fait bouillir. Les sels d'argent sont précipités en blanc par les inosates; le précipité est gélatineux, analogue à l'hydrate d'alumine, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. L'acide inosique précipite les sels de plomb en blanc.

Chauffés sur une lame de platine, les inosates alcalins se décomposent et répandent une agréable odeur de rôti.

L'*inosate de potasse* s'obtient en décomposant l'inosate de baryte par le carbonate de potasse; on le retire également du bouillon, comme nous avons vu plus haut. Il est très-soluble dans l'eau, et s'en sépare en prismes à quatre pans, allongés; il est insoluble dans l'alcool, qui le sépare en poudre grenue de ses dissolutions aqueuses, même étendues. En ajoutant de l'alcool à une dissolution d'inosate de potasse moyennement concentré, il se forme un magma de lamelles nacrées.

L'inosate qui a servi à la détermination suivante a été retiré du bouillon. Le sel, dissous dans l'eau, fut précipité par le nitrate d'argent; la potasse des eaux mères, ainsi que des eaux de lavage, fut dosée à l'état de nitrate.

I. $0^{gr},4484$ d'inosate de potasse ont perdu à 100 degrés 0,0987 d'eau égal à 22,02 pour 100.

II. $0^{gr},3495$ d'inosate de potasse sec ont donné 0,156 de nitrate de potasse.

La composition centésimale du sel est donc :

			Trouvé.
1 atome d'acide inosique..	174,0	78,7	79,27
1 atome de potasse......	47,2	21,3	20,73
	221,2	100,0	100,00

Les pertes que ce sel éprouve à 100 degrés correspondent à 22,5 pour 100 d'eau de cristallisation, ce qui fait 7 atomes.

L'*inosate de soude* cristallise en aiguilles soyeuses, très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

L'*inosate de baryte* est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et insoluble dans l'alcool : 1000 parties d'eau à 16 degrés en dissolvent 2,5 parties. En se dissolvant dans l'eau chaude, il offre une particularité analogue au phosphovinate de baryte ; en faisant bouillir une dissolution de cet inosate saturée à 70 degrés, il se précipite une partie de ce sel sous forme d'une masse résineuse. Par une ébullition prolongée, ce résidu perd sa solubilité dans l'eau d'une température moins élevée.

L'inosate de baryte cristallise en lamelles nacrées à quatre pans ; séché, il offre l'aspect de l'argent poli. A 100 degrés, les cristaux perdent de l'eau et deviennent opaques ; ils s'effleurissent dans l'air sec.

I. $0^{gr},555$ du sel de baryte cristallisé ont perdu à 100 degrés 0,1059 d'eau.

II. $1^{gr},060$ du sel de baryte cristallisé ont perdu à 100 degrés 0,2020 d'eau.

Ce qui fait 19,07 d'eau pour 100 parties. Si le sel de baryte renfermait 7 atomes d'eau comme le sel de potasse, il aurait perdu 20 pour 100 d'eau.

L'*inosate de cuivre* constitue, à l'état sec, une poudre bleu clair non cristalline ; l'eau n'en dissout que ce qu'il faut pour produire, avec le prussiate jaune, une teinte rouge qui est à peu près celle des dissolutions de cuivre de $\frac{1}{500.000}$ de dilution : il est insoluble dans l'acide acétique, et bleuit dans l'ammoniaque, dans laquelle il est assez soluble.

Inosate d'argent. — Les inosates solubles produisent, avec les sels d'argent, un précipité gélatineux un peu so-

luble dans l'eau pure et moins soluble dans l'eau, qui renferme du nitrate d'argent : il ne se colore que très-peu à la lumière.

Le précipité argentique, obtenu plus haut au moyen du sel de potasse, fut décomposé au moyen de l'hydrogène sulfuré, et le sulfure transformé en chlorure d'argent. 0gr,3495 de sel de potasse sec produisirent de cette manière 0,216 de chlorure d'argent correspondant à 49,99 d'oxyde d'argent pour 100 parties de sel de potasse. Si le sel d'argent est constitué comme celui de potasse, il doit donner 51,02 pour 100 d'oxyde d'argent; or l'expérience n'en a donné que 50 pour 100. Cette différence est considérable; mais elle se conçoit quand on a égard à la multitude d'opérations auxquelles on a dû recourir pour ce dosage.

Je conviens que l'étude de l'acide inosique laisse beaucoup à désirer; mais la chair n'en renferme que très-peu, et la petite quantité qu'on a obtenue a été consacrée, en majeure partie, à l'examen de sa nature et de ses propriétés.

Par sa composition, l'acide isonique se range au nombre des acides copulés; comme hydrate, il renferme les éléments de l'acide acétique anhydre, de l'acide oxalique et de l'urée :

$$\underset{\text{Ac. inosique hydraté.}}{C^{10}Az^{2}H^{7}O^{11}} = \underset{\text{Acide acétiq.}}{C^{4}H^{3}O^{3}} + C^{4}O^{6} + \underset{\text{Urée.}}{C^{2}Az^{2}H^{4}O^{2}}$$

En chauffant cet acide avec un peu de peroxyde de plomb et de l'acide sulfurique étendu, le peroxyde devient blanc; quand on débarrasse le liquide de son excès d'acide sulfurique et qu'on évapore, il dépose des aiguilles. L'acide nitrique ne précipite pas la dissolution concentrée de l'acide inosique; mais, quand on évapore, il se produit de petits cristaux incolores et grenus qu'on n'a pu examiner faute de matière.

La température joue un grand rôle dans la préparation de l'acide inosique au moyen du bouillon. Il est arrivé plusieurs fois qu'on n'a obtenu ni inosate de potasse, ni ino-

sate de baryte, en évaporant les liqueurs à une température qui ne dépassait pas 100 degrés. Mais, en prenant la précaution de faire passer un fort courant d'air sur la surface du liquide, de manière à ramener la température à 50 ou 60 degrés, le bouillon de la même espèce de chair fournissait des quantités assez considérables de produit.

Créatinine, comme principe constituant des muscles.

Si, au bouillon dont on a séparé les inosates, on ajoute à peu près cinq fois son volume d'alcool, il se produit deux couches, dont l'une sirupeuse, brune, plus lourde, qui occupe à peu près le vingtième du volume de l'autre. Mélangées par l'agitation, ces deux couches se séparent de nouveau quand on les abandonne au repos.

A une température de 5 degrés, le liquide sirupeux, lourd, dépose bientôt une grande quantité de chlorure de potassium; les eaux mères ne renferment pas de chlorure de sodium.

Quand on sépare du liquide sirupeux, celui plus léger qui le surnage, et qu'on ajoute de l'éther à ce dernier, il se produit un trouble laiteux et une nouvelle séparation.

Le fond du vase se recouvre d'un liquide sirupeux jaune-succin, qu'on sépare, par décantation, du liquide éthéré surnageant. Le premier n'est presque autre chose que du lactate de potasse: le liquide plus léger renferme également de ce sel; mais la substance dominante est de la créatinine.

Le liquide alcoolique et éthéré, privé de son éther et de son alcool par la distillation, abandonne un résidu qui, évaporé à consistance sirupeuse, se prend en masse composée de cristaux lamelleux qu'on lave avec de l'alcool. Séchés et dissous dans l'alcool bouillant, ces cristaux se séparent à l'état pur et possèdent toutes les propriétés de la créatine.

Les eaux mères, légèrement évaporées, déposent des

tables tétragonales, qu'on obtient incolores en les traitant par l'hydrate de plomb et le charbon animal. Ces cristaux possèdent tous les caractères de la créatinine.

Par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, ils ont produit du chlorure double de platine et de créatinine qui a fourni 30,92 pour 100 de platine; cette quantité coïncide avec celle déjà obtenue plus haut avec le même sel.

Brûlé avec de l'oxyde de cuivre, une portion de ce sel double a donné un mélange gazeux formé de 3 volumes d'azote pour 8 d'acide carbonique (1) :

$0^{gr},1513$ de cristaux secs ont produit 0,2316 d'acide carbonique et 0,0865 d'eau.

Cent parties de ce corps sont donc formées de

Carbone.....	41,7
Azote......	»
Hydrogène..	6,23
Oxygène....	»

Ces résultats ne permettent pas de douter de la nature de ce corps, et de sa présence dans l'organisme.

On pourrait objecter que la créatinine peut se former aux dépens de la créatine, en présence de l'acide libre et sous l'influence de la chaleur nécessaire à la coagulation de l'albumine. Cette objection est réfutée par la présence de la créatinine dans l'urine neutre; elle l'est encore par ce fait, que la créatine peut être dominante, sans altération, dans des acides minéraux plus concentrés que ne l'est l'acide du bouillon, et même que la dissolution peut être maintenue en ébullition sans que cette substance organique éprouve une modification.

---

(1)

	Azote.	Acide carbonique.
Tube II.	60	156
Tube III.	66	176
Tube IV.	79	211

Az : C = 3 : 8.

Maintenant que la nature de cette substance est bien établie, on n'a plus besoin de suivre les détours que j'ai dû employer d'abord, pour écarter toute réaction étrangère. En évaporant au bain-marie les eaux mères qui ont laissé déposer les inosinates, et en traitant le résidu par l'alcool bouillant, la créatinine se dissout : en ajoutant du chlorure de zinc à cette dissolution, il se précipite, au bout de quelques heures, la combinaison double découverte par M. Pettenkofer; cette combinaison n'a plus qu'à être traitée par l'hydrate de plomb pour fournir la créatinine pure.

Acide lactique.

Quand on traite par l'alcool, le résidu de l'évaporation des eaux mères qui surnagent les inosates, on obtient une dissolution qui renferme tous les lactates et qui surnage un liquide sirupeux, insoluble dans l'alcool. En évaporant la dissolution alcoolique, il reste un sirop jaune qui se prend en masse cristalline jaune au bout de huit ou dix jours. Les cristaux sont de la créatinine, de la créatine et un sel de potasse dont l'acide est azoté et différent de l'acide inosique. Tous ces cristaux sont entourés d'une eau mère, formée en majeure partie de lactate de potasse incristallisable.

Pour en extraire l'acide lactique, on mélange cette masse épaisse avec son volume d'acide sulfurique étendu, formé de 1 partie d'acide concentré et de 2 parties d'eau, et l'on ajoute aussitôt au mélange 3—4 fois son volume d'alcool.

On peut aussi remplacer l'acide sulfurique par une dissolution d'acide oxalique d'égale force, et en ajouter jusqu'à ce qu'il se produise un dépôt cristallin.

L'alcool qu'on ajoute a pour but de précipiter le sulfate ou l'oxalate de potasse; l'acide lactique reste en dissolution : on mélange celle-ci avec de l'éther, sans qu'il se produise un trouble, et l'on évapore le liquide filtré au bain-marie. Le résidu sirupeux est additionné de $\frac{1}{2}$ volume d'alcool, puis de 5 volumes d'éther, ce qui produit une dissolution d'acide

lactique presque pur. L'éther ayant été éloigné par évaporation spontanée, et le résidu ayant été traité par un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, on filtre et l'on abandonne la dissolution de lactate dans un lieu chaud ; les cristaux ne tardent pas à se former : ils sont blancs, légèrement colorés en jaune par l'eau mère adhérente. On délaye ensuite la masse cristalline dans l'alcool, on la laisse égoutter sur un entonnoir et l'on déplace les eaux mères par l'alcool. Pour éloigner le sulfate de chaux qui a pu rester mêlé au lactate, on dissout celui-ci dans de l'alcool à 60 pour 100. On filtre, et si la dissolution est colorée, on la traite par du charbon animal; cela fait, on n'a plus qu'à évaporer pour obtenir du lait de chaux pur.

Ce procédé d'extraction de l'acide lactique s'applique à toutes les espèces de chair musculaire. Cependant celle du poisson exige une légère modification. Le bouillon de brochet, par exemple, évaporé en consistance sirupeuse, est mêlé d'une dissolution aqueuse d'acide tannique; il se forme un précipité épais, blanc-jaunâtre, poisseux à chaud. Le liquide surnageant renferme l'acide lactique, on le traite par l'acide sulfurique, etc., comme plus haut, et l'on obtient enfin un liquide éthéré, contenant un mélange d'acide gallique (formé par oxydation) et d'acide lactique; l'acide gallique se dépose en partie sous forme de cristaux : sans éloigner ceux-ci, on neutralise le tout par du lait de chaux, on sépare la liqueur du dépôt noir, on la traite par le charbon animal et on fait cristalliser. Le lactate de chaux ainsi obtenu est tout à fait pur.

Quand on décompose le lactate de chaux pur par l'acide sulfurique, et qu'on évapore au bain-marie, on obtient un résidu qui abandonne à l'éther de l'acide lactique pur, pouvant servir dès lors à la préparation d'un lactate quelconque.

I. A 100 degrés, $1^{gr},276$ de sel de chaux ont perdu 0,323 d'eau égal à 25,3 pour 100.

II. A 100 degrés, 1gr,4735 de sel de chaux ont perdu 0,3805 d'eau égal à 25,8 pour 100.

I. 0gr,4900 de lactate de chaux (de la poule) ont donné 0,2195 de carbonate de chaux égal à 25,53 pour 100.

II. 0gr,4870 de lactate de chaux (du cheval) ont donné 0,2245 de carbonate de chaux égal à 25,81 pour 100.

III. 0gr,5377 de lactate de chaux (du renard) ont donné 0,2452 de carbonate de chaux égal à 25,54 pour 100.

IV. 0gr,1805 de lactate de chaux (du brochet) ont donné 0,0830 de carbonate de chaux égal à 25,74 pour 100.

Cent parties de lactate de chaux contiennent :

			Trouvé.			
			I.	II.	III.	IV.
1 at. d'acide lactique.	81	74,32	74,47	74,19	74,46	74,26
1 at. de chaux.....	28	25,68	25,53	25,81	25,54	25,74

Le lactate de chaux cristallisé contient :

			Trouvé.	
1 atome de lactate de chaux.	109	75,18	74,7	74,2
4 atomes d'eau...........	36	24,82	25,3	25,8
	145	100,00	100,0	100,0

I. 0gr,274 de sel de chaux (provenant du bœuf) brûlés avec du chromate de plomb ont donné 0,3335 d'acide carbonique et 0,1152 d'eau.

II. 0gr,6420 de sel de chaux (provenant du renard) ont donné 0,766 d'acide carbonique et 0,274 d'eau.

Cent parties de lactate de chaux contiennent :

			Trouvé.	
6 éq. de carbone.....	36	33,02	33,11	32,54
5 éq. d'hydrogène	5	4,59	4,66	4,70
5 éq. d'oxygène......	40	36,71	36,58	37,11
1 éq. de chaux......	28	25,68	25,65	25,65
	109	100,00	100,00	100,00

Le lactate de zinc, retiré de la chair, a fourni les résul-

tats suivants :

I. A 100 degrés, 0gr,499 de lactate de zinc ont perdu 0,068 d'eau égal à 13,6 pour 100.

II. 1gr,3295 de lactate de zinc ont perdu 0,1775 d'eau égal à 13,3 pour 100.

I. 0gr,564 de lactate de zinc cristallisé ont laissé un résidu de 0,1645 d'oxyde de zinc égal à 29,16 pour 100.

II. 0gr,3158 de lactate de zinc sec ont laissé un résidu de 0,1052 d'oxyde de zinc égal à 33,31 pour 100.

III. 0gr,5690 de lactate de zinc ont donné 0,6125 d'acide carbonique et 0,213 d'eau.

IV. 0gr,2260 de lactate de zinc ont donné 0,244 d'acide carbonique et 0,0838 d'eau.

Le lactate de zinc cristallisé contient (1) :

			Trouvé.
1 éq. d'acide lactique.....	81,0	58,07	57,54
1 éq. d'oxyde de zinc.....	40,5	29,03	29,16
2 éq. d'eau...............	18,0	12,90	13,40
	139,5	100,00	100,00

Le lactate de zinc sec est formé de :

			Trouvé.	
6 éq. de carbone......	36,0	29,63	29,35	29,44
5 éq. d'hydrogène.....	5,0	4,11	4,16	4,12
5 éq. d'oxygène.......	40,0	32,93	33,18	33,13
1 éq. d'oxyde de zinc...	40,5	33,33	33,31	33,31
	121,5	100,00	100,00	100,00

(1) Le lactate de chaux, préparé par le procédé de M. Frémy, contient, d'après MM. Engelhardt et Maddrell, 5 équivalents d'eau de cristallisation égalant 29 pour 100, et le lactate de zinc en contient 3 = 18 pour 100. La différence dans l'eau de cristallisation provient peut-être de ce que les deux lactates, retirés de la chair musculaire, ont été obtenus cristallisés par évaporation et non pas par refroidissement.

Il résulte des dernières recherches de MM. Engelhardt et Maddrell, que l'acide lactique est bibasique : il forme avec la baryte un sel bibasique ; sa formule doit donc être doublée.

Ces analyses démontrent, à l'évidence, que l'acide non azoté qui se rencontre dans l'organisme des animaux est identique avec l'acide qu'on retire du lait aigri, et dans lequel se transforment le sucre, la lactine, l'amidon, au contact des matières animales en décomposition.

Principes inorganiques des liquides de la viande.

M. Chevreul a déjà signalé l'abondance de matières inorganiques qu'on rencontre dans le bouillon de bœuf; ces matières faisaient à elles seules un peu plus du quart du poids total de matières solides, dissoutes. L'eau dissolvait 81 pour 100 des sels incinérés; le résidu insoluble était formé de 5,77 de phosphate de chaux et 13,23 de magnésie.

Les sels alcalins dominent dans le bouillon; le phosphate de chaux est le moins abondant.

Comme il est très-vraisemblable que chaque parcelle a son importance dans une machine aussi parfaite que l'est l'organisme animal, j'ai cru devoir faire quelques recherches sur la nature des acides minéraux et des bases renfermés dans le bouillon, et d'examiner les rapports réciproques de ces substances. Incomplètes sans doute, ces recherches ne serviront pas moins, j'espère, de point de départ à des études ultérieures.

Un corps doué de forme dérive de corps qui en sont dépourvus, et comme par sa destruction il retourne dans ce dernier état, il est clair que c'est par l'étude des corps sans forme qu'on doit débuter. Si l'expérience démontre que certains principes inorganiques se rencontrent constamment dans les liquides de la chair de tous les animaux, on doit en conclure que ces principes sont indispensables à la fonction des muscles, ces parties si développées du corps; de même qu'une différence dans les proportions relatives de ces principes implique une différence dans l'une quelconque des fonctions vitales.

Quand on évapore le bouillon sans baryte, il brunit

même quand la température ne dépasse pas 50 degrés; il contracte une odeur de rôti, et quand on calcine le résidu, on obtient une cendre qui ne devient blanche qu'avec beaucoup de difficulté. Cette cendre se dissout presque entièrement dans l'eau: les acides ne produisent pas d'effervescence avec cette dissolution; cela prouve qu'elle ne renferme pas de carbonates alcalins. Un examen plus attentif fait voir d'ailleurs que ce résidu ne se compose que de phosphates alcalins et de chlorures.

Le précipité que la baryte produit avec le bouillon se dissout presque toujours dans l'acide nitrique étendu; le résidu qui reste parfois est du sulfate de baryte, en quantité tellement minime, que toute la matière extraite d'une poule ou d'un renard n'en fournit pas une quantité appréciable à la balance. Les liquides de la chair musculaire ne contiennent donc ni acide sulfurique ni sulfates; ce fait a déjà été démontré par M. Berzelius.

Les sels solubles retirés des cendres renferment de l'acide phosphorique dans ses différentes modifications, ainsi que le prouve leur action sur le nitrate d'argent.

Les cendres du bouillon de bœuf, de cheval, de renard et de chevreau donnent avec l'eau une dissolution très-alcaline, que le nitrate d'argent précipite en blanc d'abord, puis en jaune; après cette précipitation, la liqueur surnageante est devenue neutre. Tous ces caractères démontrent que les cendres renfermaient l'acide phosphorique à l'état bi- et à l'état tribasique.

Quand on évapore ces cendres avec de l'acide nitrique, et qu'on calcine le résidu, les chlorures se décomposent, et les oxydes qui en résultent viennent s'ajouter aux phosphates alcalins; si maintenant on ajoute du nitrate d'argent, il se produit encore deux précipités différents, mais le rapport du précipité blanc au précipité jaune a changé.

Les cendres du bouillon de poule se comportent autrement: leur dissolution aqueuse produit avec le nitrate d'ar-

gent un précipité blanc pur, caractère de l'acide pyrophosphorique; cette propriété se maintient quand on arrose les cendres avec de l'acide nitrique et qu'on calcine. Il suit de là, que le bouillon de poule renferme une certaine quantité de métaphosphate alcalin; car autrement il se serait formé du phosphate tribasique par la combinaison du phosphate bibasique avec les oxydes mis en liberté par la calcination, et l'on sait que ce dernier phosphate précipite le nitrate d'argent en jaune.

Les quantités d'alcali contenues dans les bouillons de bœuf, de cheval et de renard, sont donc insuffisantes pour transformer l'acide phosphorique de ces liquides en phosphate tribasique. L'alcali du bouillon de poule ne suffit pas même pour produire un phosphate bibasique.

Nous avons vu plus haut que le bouillon possède une réaction alcaline, même avant que la baryte n'en ait précipité tout l'acide phosphorique; donc, avant que le liquide ne contienne de la baryte : il en résulte que les acides organiques du bouillon sont insuffisants pour former des sels neutres avec les alcalis qu'il contient, et par conséquent, la réaction acide du bouillon est déterminée par les sels acides formés par les acides phosphorique, lactique et inosique. Ce dernier est en quantité trop peu considérable pour qu'on puisse lui attribuer une grande part dans la réaction acide des liquides de la viande: cette réaction ne dépend donc que de la présence de lactates acides et de phosphates acides; en d'autres termes, des sels neutres de ces bases en combinaison avec les acides lactique et phosphorique.

Ces deux acides se partagent évidemment les alcalis en présence, et la quantité de ces derniers est certainement liée à celle des acides.

On remarque aisément un équilibre entre la quantité des acides qui ne sont pas combinés avec les alcalis; les

quantités des acides libres sont entre elles comme les affinités de ces acides.

En supposant que, par une cause quelconque, un de ces acides augmente, il faudra que la quantité de l'autre acide libre augmente également. De même, si la quantité d'un de ces acides diminue, celle de l'autre diminuera dans la même proportion, pour que l'équilibre s'établisse entre ces deux acides.

Si par exemple on ajoute de l'acide phosphorique à celui déjà contenu dans le bouillon, une portion de cet acide enlèvera une portion d'alcali au lactate; il se formera une nouvelle portion de phosphate acide, et une quantité correspondante d'acide lactique sera mise en liberté: de même encore de l'acide phosphorique sera mis en liberté si l'acide lactique vient à augmenter.

Or, comme l'acide phosphorique en présence suffit pour neutraliser tout l'alcali, tandis que les acides organiques en proportion moindre sont insuffisants pour former un sel neutre, il en résulte qu'il se forme un phosphate neutre quand il se dégage de l'acide lactique, et qu'il se produit un lactate neutre, et de l'alcali libre, quand il se sépare de l'acide phosphorique.

Le phosphate qui reste dans le bouillon après que tous les acides organiques ont été éliminés, possède une réaction alcaline; et quand on élimine tout l'acide phosphorique, on obtient un résidu salin dont la réaction est également alcaline.

Ces considérations expliquent immédiatement plusieurs phénomènes de l'organisme animal. Si le sang fournit à l'estomac les acides qui font partie constituante des principes du bouillon, le sang doit, pendant la digestion, être plus alcalin qu'il ne l'est à l'état normal: si donc le sang doit maintenir sa constitution normale, il doit emprunter aux muscles une quantité d'acide égale à celle qui a passé dans l'estomac; ou bien l'excès d'alcali doit se rendre dans

les muscles où il doit être sécrété par les reins. Dans ce dernier cas, si avant la digestion l'urine est acide, elle doit devenir momentanément neutre ou alcaline pendant cet acte physiologique; son alcalinité doit augmenter si elle renferme déjà une certaine proportion d'alcali.

La fonction des reins consiste, comme on sait, à maintenir l'équilibre dans la constitution des principes du sang; les reins éliminent les produits de métamorphose ainsi que les substances qui modifient la composition normale du sang. A cet égard, la question du rôle que joue l'acide lactique dans l'organisme est d'une importance toute spéciale; j'en ai fait le sujet de quelques recherches.

On s'est d'abord attaché à démontrer la présence de l'acide lactique dans l'urine fraîche à réaction acide; le procédé a été celui qui a été suivi pour séparer l'acide lactique des liquides de la chair. L'urine fraîche d'hommes jeunes et bien portants n'a pas fourni une trace d'acide lactique.

L'urine putréfiée n'en a pas fourni davantage,

L'urine acide d'hommes bien portants ne renferme donc pas d'acide lactique; elle ne renferme pas de matière qui pourrait, par la putréfaction, donner naissance à de l'acide lactique.

L'expérience suivante prouve suffisamment ce qu'il faut penser de la présence de l'acide lactique dans l'urine alcaline. Trois personnes prirent ensemble une quantité de lactate de potasse suffisante pour produire 30 grammes de lactate de zinc. L'urine, qui était acide avant l'expérience, est devenue aussitôt alcaline et très-riche en potasse. On a opéré sur toute l'urine évacuée pendant deux heures sans qu'on ait pu obtenir une trace d'acide lactique. Cet acide a donc disparu durant son passage à travers le sang.

Il est donc évident que l'acide lactique sert à entretenir la respiration; le sucre, l'amidon et les autres corps qui fournissent de l'acide lactique, en présence des matières

animales, jouent donc dans la respiration un rôle qui n'a plus rien d'hypothétique. Arrivées dans le sang, ces substances se transforment en lactates qui se détruisent aussi vite qu'ils se forment, et qui ne s'accumulent que là où il y a insuffisance d'oxygène; ou bien encore, là où une action quelconque paralyse les effets de ce gaz.

L'urine des herbivores renferme une grande quantité d'alcali libre qui provient du sang; par ce dernier, il existe donc, dans tout l'organisme, un courant de liquide très-alcalin qui se produit surtout à travers la substance musculaire, où il rencontre le liquide qui entoure les vaisseaux lymphatiques et sanguins. Ce liquide, qui constitue le bouillon de viande, conserve son acidité; il faut donc nécessairement qu'il y ait sur ce point-là une action qui s'oppose à l'entraînement d'acide libre, ou qui, s'il en était ainsi, reproduirait aussitôt les acides enlevés.

Les vaisseaux lymphatiques et sanguins renferment un liquide alcalin; le liquide qui entoure les muscles est acide, et la substance de ces vaisseaux est susceptible d'être pénétrée par l'un ou l'autre de ces liquides.

Nous avons donc les deux conditions pour produire des courants électriques, et il est très-probable que ces derniers prennent part aux phénomènes vitaux, bien qu'ils ne se manifestent pas par des effets électriques proprement dits.

Sur mon invitation, M. Buff a construit une pile, composée de feutre imprégné de sang, de substance musculaire et de matière cérébrale; cette pile produisit une très-forte déviation de l'aiguille du galvanomètre, dont la direction indiquait que le courant passait du sang aux muscles.

En substituant l'eau à la substance cérébrale, on obtint des effets beaucoup moins intenses.

On a déjà vu que tous les animaux fournissent un bouillon très-riche en potasse, et qui ne renferme que des traces

de sel marin. D'après M. Braconnot, la chair de bœuf ne renferme que de la potasse et pas de soude.

Cette surabondance de potasse dans le liquide musculaire est d'autant plus remarquable, que le sang ne renferme, en général, que peu de potasse et beaucoup de soude et de sel marin.

Afin de définir nettement ces variations, j'ai fait quelques expériences dans lesquelles j'ai déterminé comparativement la potasse et la soude du sang, ainsi que du liquide musculaire.

Pour arriver à ce but, on évapora à siccité le bouillon privé d'acide phosphorique et l'on incinéra le résidu. Les cendres étaient très-fusibles et presque exclusivement formées de cyanate de potasse et de cyanure de potassium, absolument comme le résidu de l'incinération d'un urate. L'acide chlorhydrique produit avec elle une vive effervescence; il se forme de l'acide cyanhydrique et du sel ammoniac.

Pour éloigner l'ammoniaque qui gênerait le dosage de la potasse, on évapore la dissolution chlorhydrique et l'on calcine le résidu; après cette opération, on sépare la potasse de la soude au moyen du bichlorure de platine.

Le sang de poule que M. Henneberg a analysé a été fourni par les poules qui ont servi à mes propres recherches. Ce sang a renfermé, sur 100 parties de soude (y compris le sel marin), 40,8 de potasse; le bouillon des mêmes poules a donné 0gr,374 de chlorure de sodium sur 3,723 de chlorure de platine et de potassium.

Le sang de bœuf a donné 1gr,133 de chlorure de sodium sur 0,184 de chlorure de platine et de potassium.

Le bouillon de bœuf a donné 0gr,2536 de chlorure de sodium sur 1,933 de chlorure de platine et de potassium.

Le sang de cheval a donné 1gr,351 de chlorure de sodium sur 0,341 de chlorure de platine et de potassium.

Le bouillon de cheval a donné $0^{gr},544$ de chlorure de sodium sur 4,414 de chlorure de platine et de potassium.

La chair de brochet a donné $0^{gr},065$ de chlorure de sodium sur 1,961 de chlorure de platine.

La chair d'un renard, tué à la chasse, a donné $0^{gr},250$ de chlorure de sodium sur 1,474 de chlorure de platine et de potassium.

En rapprochant ces résultats, on trouvera :

	Potasse dans	
	le sang.	la chair.
La poule donne sur 100 parties de soude	40,8	381
Le bœuf donne sur 100 parties de soude.	5,9	279
Le cheval donne sur 100 parties de soude	9,5	285
Le renard donne sur 100 parties de soude	»	214
Le brochet donne sur 100 parties de soude	»	497

Il est inutile de faire observer que ces nombres ne sont qu'approximatifs ; car il est impossible d'obtenir le bouillon du bœuf, du cheval et de la poule, exempts de sang et de lymphe, si riches en soude ; si cette cause d'erreur avait pu être évitée, on aurait certainement obtenu des proportions de potasse beaucoup plus grandes, et de manière à faire admettre, avec quelque vraisemblance, que les sels de soude ne font pas partie constituante du liquide musculaire. Ce fait se conçoit, si l'on attribue aux vaisseaux lymphatiques la faculté d'absorber les sels de soude, amenés dans les muscles par les vaisseaux capillaires, et de les reverser dans le torrent de la circulation.

Il résulte de la grande différence de composition et de caractère chimique des liquides qui circulent dans l'organisme, que les parois des vaisseaux ont une faculté d'endosmose très-différente pour ces liquides.

Si ces liquides traversaient les parois avec une égale facilité, le sang et le liquide musculaire devraient renfermer les mêmes proportions de sels de potasse et de soude ; et cependant le sang du bœuf et de la poule renferme une quantité de sel marin qui approche du tiers de la totalité

de toute la masse saline, tandis que le bouillon ne renferme que des traces de sel marin.

Les organes sécréteurs du lait et les vaisseaux sanguins ont entre eux un rapport analogue. Le lait de vache contient bien plus de sels de potasse que de sels de soude, et les proportions sont bien plus considérables qu'elles ne le sont dans le sang.

Dans quelques cas pathologiques, on a remarqué, là où les muscles et les os se touchent, une accumulation d'acide lactique et d'acide phosphorique qui ne s'y rencontre jamais dans l'organisme sain. Une conséquence de cet état pathologique est la dissolution du phosphate de chaux et son absorption, et, par suite, la disparition des os.

Dans ce cas-là, l'acide lactique a abandonné la substance musculaire: la cause, ou l'une des causes de cet abandon, peut être attribuée à une altération des vaisseaux qui renferment le liquide musculaire.

La présence constante du sel marin et du phosphate de soude dans le sang, celle du phosphate de potasse et du chlorure de potassium dans le liquide musculaire, semblent démontrer que ces sels sont indispensables à la constitution du sang et du liquide musculaire, et qu'ils participent aux réactions de ceux-ci.

En partant de cette hypothèse, on s'explique, pour beaucoup d'animaux, la nécessité d'une addition de sel marin à leur nourriture, et la part que prend ce sel dans la formation du sang ainsi que dans l'acte de la respiration.

De nombreuses analyses ont prouvé que les cendres des plantes, croissant loin de la mer, ne renferment que des traces et même point de soude.

La potasse ordinaire, provenant de l'intérieur des continents, confirme d'une manière frappante les résultats de ces analyses; elle renferme rarement de la soude, et s'il y a de cette base, elle y est, non pas à l'état de sulfate ou de phosphate, mais sous forme de sel marin.

Le froment, l'orge, l'avoine, les tubercules et les végétaux à feuilles touffues de l'Odenwald, de la Saxe et de la Bavière ne renferment que des sels de potasse; si parfois on y trouve de la soude, on y rencontre également du chlore, et dans les proportions pour constituer le sel marin.

Ces rapports ne sont plus les mêmes pour les végétaux qui croissent dans le voisinage de la mer; le froment, les pois, les légumineuses des Pays-Bas contiennent du phosphate de potasse et du phosphate de soude, mais le premier est toujours dominant.

Ce cas existe même pour les plantes marines qui vivent dans un milieu ne renfermant que très-peu de potasse, comparativement à la grande quantité de soude; néanmoins les plantes marines renferment beaucoup plus de potasse que de soude.

La nourriture des animaux, relativement à ces deux alcalis, n'est donc pas toujours de même nature. Un animal qu'on nourrit de plantes contenant des phosphates et un sel de soude engendre dans son organisme le phosphate de soude indispensable à la constitution du sang. Mais l'animal qui vit dans l'intérieur des terres ne trouve que des sels de potasse dans les graines, les herbes et les tubercules qui forment sa nourriture : or il est évident que de la décomposition des phosphates de chaux et de magnésie par des sels de potasse, il ne peut résulter que du phosphate de potasse, principe dominant de la chair musculaire, et point de phosphate de soude, principe constituant du sang.

D'où vient donc le phosphate de soude si indispensable à la constitution du sang?

La réponse à cette question se déduit aisément de l'action du phosphate de potasse sur le sel marin.

Le phosphate de potasse (à 2 atomes de base) est déliquescent à l'air; il cristallise difficilement, et possède une réaction faiblement alcaline.

En sursaturant de l'acide phosphorique avec de la potasse

et évaporant, il cristallise un sel acide qui se forme sans difficulté, comme on voit; il n'y a pas de sel qui abandonne la moitié de sa base avec autant de facilité que le phosphate de potasse.

Quand on neutralise l'acide phosphorique par la potasse et qu'on ajoute du sel marin à la dissolution, il se dépose, par l'évaporation spontanée, un phosphate contenant de la potasse et de la soude, tandis que les eaux mères contiennent du chlorure de potassium.

D'après cela, on conçoit la production du phosphate de soude dans l'organisme de l'animal qui, dans sa nourriture, à côté du phosphate de potasse ou des phosphates terreux et des sels de potasse, ne reçoit d'autre combinaison sodique que le sel marin. Si donc la nourriture ne contient pas assez de sel marin, il faut en ajouter pour obtenir le phosphate de soude nécessaire à la formation du sang.

La nécessité du phosphate de soude à la constitution normale du sang, et l'impossibilité de le remplacer par le phosphate de potasse, réside, ce me semble, dans les propriétés de ces deux sels.

Le sang élimine l'acide carbonique formé dans l'organisme : son alcalinité joue certainement un grand rôle dans la propriété de fixer de l'acide carbonique; mais, d'un autre côté, la nature chimique du corps auquel le sang doit son alcalinité exerce une influence majeure sur la propriété du sang de pouvoir abandonner de nouveau l'acide carbonique qu'il avait absorbé.

On voit que, fraîchement sorti de la veine, le sang abandonne de l'acide carbonique dans le vide ou quand on le secoue à l'air ou dans de l'hydrogène. Il résulte des expériences de M. Scherer et d'autres personnes, que le sérum limpide et exempt d'hématoglobuline, d'un bœuf par exemple, absorbe près du double de son volume d'acide carbonique, c'est-à-dire le double de ce que pourrait absorber l'eau à la même température. Le pouvoir absorbant

plus considérable du sérum est déterminé par une action chimique, c'est-à-dire par un corps qui possède une réaction alcaline. En effet, quand on verse de l'acide acétique dans le sang saturé d'acide carbonique, l'excès de ce dernier se dégage de suite avec effervescence.

Il faut ajouter que le même dégagement s'opère quand on agite le sang avec des gaz souvent renouvelés.

Le sang non saturé d'acide carbonique perd, dans le vide, sensiblement 5 pour 100 de son volume d'acide carbonique. En ajoutant de l'acide acétique, le gaz carbonique augmente, mais ne dépasse jamais la moitié du volume du sang.

Le pouvoir absorbant du sang, à l'égard de l'acide carbonique, est indépendant de la présence du carbonate de soude dans ce liquide. Quand on porte à l'ébullition 2000 centimètres cubes de sang de bœuf mêlés du double de leur volume d'eau, et qu'on exprime le coagulum, on obtient 2000 centimètres cubes d'un liquide alcalin, qui constituent le tiers de tout le sang employé. Si la réaction alcaline est due au carbonate de soude, ce liquide doit renfermer le tiers de tout le carbonate de soude contenu dans le sang. Évaporé au $\frac{1}{3}$, il en renfermerait juste autant; évaporé au $\frac{1}{12}$, il en renfermerait quatre fois cette quantité; etc.

Ce liquide alcalin a été réduit au $\frac{1}{500}$; en cet état il devait contenir cent soixante-six fois plus de carbonate de soude que le sang. Mis en contact avec l'acide carbonique, il en absorbe trois fois son volume. Si cette absorption tenait au carbonate de soude, la liqueur non saturée de gaz, additionnée d'acide, devrait dégager trois fois son volume d'acide carbonique, dont un tiers resterait en dissolution dans l'eau. En un mot, 20 centimètres cubes du liquide concentré devraient perdre 40 centimètres cubes d'acide carbonique; mais, par les acides, ce liquide ne dégage que des traces d'acide carbonique.

Le sérum du sang absorbe cent soixante-six fois plus d'acide carbonique qu'il n'en absorberait, même en renfer-

mant le maximum de carbonate de soude. Ce sel est donc pour bien peu de chose dans le pouvoir absorbant du sang.

Les analyses du sérum et des cendres du sang démontrent que le sang doit son alcalinité au phosphate de soude. Et, en effet, d'où proviendrait donc le carbonate de soude dans le sang d'un animal carnivore, ou d'un homme qui ne se nourrit que de pain et de viande, puisque ces aliments contiennent les alcalis et l'acide phosphorique dans les rapports pour former des phosphates bi- et tribasiques (1)?

Le phosphate de soude est, de tous les sels, celui dont les propriétés chimiques ont le plus d'analogie avec celles du sérum : il se prête le mieux à l'absorption et à l'élimination de l'acide carbonique; car, en présence de cet acide, il se comporte absolument comme le carbonate de soude, et sa dissolution aqueuse absorbe le gaz carbonique avec autant de facilité que le fait le carbonate de soude, avec cette différence qu'il le laisse dégager avec bien plus de facilité, et sans en retenir.

Une dissolution formée de 1 partie de phosphate de soude ($PO^5\,2NaO$, HO) et de 100 parties d'eau, absorbe deux fois plus d'acide carbonique que n'en absorberait l'eau à la même température.

Par l'agitation à l'air, ou une diminution de pression, cette dissolution perd les deux tiers de son acide carbonique qu'elle reprend de nouveau sous une atmosphère de cet acide (2).

Abandonnée à l'air, la dissolution de phosphate de soude perd son acide carbonique, et le phosphate reste avec ses

(1) Les recherches de M. Erdmann sur l'incinération du froment (*Annalen der Chemie und Pharm.*, tome LIV, page 354) ont mis hors de doute que les phosphates alcalins tribasiques proviennent, soit de la décomposition du sel marin, soit de l'action du charbon sur les sels mono- et bibasiques sous l'influence d'une température élevée. Dans le travail d'Henneberg, on a évité cette dernière, et l'on a obtenu du pyrophosphate de soude, ce qui prouve que le sang de poule renferme ce phosphate à l'état de PO^5, 2NaO, HO.

(2) Une dissolution formée de 100 parties d'eau et de 1 partie de phos-

propriétés primitives; il est donc redevenu alcalin, et n'a pas retenu d'acide carbonique.

Lorsque le sang absorbe de l'acide carbonique, il s'établit, entre les acides phosphorique et carbonique, un état d'équilibre analogue à celui qui existe entre les acides lactique et phosphorique du liquide musculaire; de même que ces derniers se partagent la potasse, de même, dans le sang, les acides phosphorique et lactique se partagent la soude. Il est

---

phate de soude sec (PO^5, 2NaO, HO), agitée avec de l'acide carbonique exempt d'air, a absorbé :

	I.	II.	III.	IV.
Dissolution en centimètres cubes..........	59	38	62	56
Acide carbonique absorbé, en centimèt. cub.	104	77	114	112
100 parties de dissolution absorbent donc..	176	203	183	200
En moyenne............................		190		

L'eau qui a servi à la dissolution, ayant été traitée de la même manière, absorba :

	I.	II.	III.
Eau en centimètres cubes.................	104	75	54
Acide carbonique en centimètres cubes	98	64	52
100 portions d'eau absorbent donc..........	95	85	98
En moyenne..........................		90	

Une dissolution de PO^5, 2NaO + HO, traitée comme ci-dessus, fut saturée d'acide carbonique, puis secouée avec l'air tant qu'il se dégageait de l'acide carbonique. Mise ensuite en présence d'acide carbonique exempt d'air, elle a absorbé :

	I.	II.	III.	IV.
Dissolution	62	67	68	89
Acide carbonique	88	91	99	116
100 portions de dissolution ont donc fixé. .	143	134	145	130
En moyenne...........................		138		

Une dissolution de PO^5, 2NaO + HO, saturée d'acide carbonique, fut placée dans le vide de la machine pneumatique ; au bout de deux heures, sous une pression de 2^m, elle fut de nouveau mise en contact avec l'acide carbonique et elle absorba :

	I	II.	III.
Dissolution..............................	74	80	70
Acide carbonique	99	107	96
100 portions de dissolution................	120	133	137
En moyenne...........................		130	

impossible de trouver une circonstance plus favorable à l'élimination de l'un ou de l'autre de ces acides.

En admettant que l'acide carbonique s'empare d'une partie de la soude, nous pouvons comprendre que l'acide phosphorique, uni avec cette portion de la base, se trouve déplacé et mis en liberté, sans, pour cela, être séparé de la combinaison. Pour pouvoir dire que l'acide carbonique passe à l'état de carbonate de soude, il faut que l'acide phosphorique libre soit éliminé et employé ailleurs; mais cet acide phosphorique, ne cessant de rester en présence, il n'y a pas de raison que son affinité pour la soude soit diminuée. La moindre cause qui favorise cette affinité suffit pour déplacer l'acide carbonique et pour régénérer la combinaison primitive. L'agitation à l'air, l'évaporation de l'eau de la dissolution, une diminution de pression, toutes ces circonstances, qui sont sans action sur le carbonate neutre, déterminent la séparation de l'acide carbonique dissous dans le phosphate de soude du sang; c'est de cette manière que la quantité d'acide carbonique du sang se maintient dans une limite constante. Si l'organisme fournit au sang une plus grande quantité d'acide carbonique, il se séparera une quantité proportionnelle d'acide phosphorique, et par cela même, le dégagement de l'acide carbonique est rendu plus facile et plus parfait. Si, au contraire, l'organisme fournit plus de soude, une partie d'acide carbonique se dégagera, par les voies urinaires, à l'état de carbonate de soude, quand autrement il se serait éliminé par la peau et les poumons.

Une étude approfondie de l'influence qu'exercent les alcalis, les sels et les acides minéraux sur la respiration de l'organisme à l'état de santé, conduira, on peut le prévoir, à des résultats très-importants sur leur emploi dans certaines maladies.

On a vu plus haut que, dans le liquide musculaire, la quantité de phosphate de chaux est fort minime, compara-

tivement à celle du phosphate de magnésie; en effet, le bouillon de bœuf renferme si peu de chaux, que plusieurs kilogrammes de chair n'en ont fourni que quelques milligrammes.

Le bouillon de poule se prête mieux à une détermination. On le traita par la baryte, et on dissolvit le précipité dans l'acide chlorhydrique, la baryte ayant été séparée par l'acide sulfurique; on élimina de même l'acide phosphorique au moyen de l'ammoniaque et de l'acide phosphorique. La dissolution retient encore de la chaux et de la magnésie; un dosage exact indiqua les proportions de 10 parties de chaux et de 39,2 parties de magnésie.

Le rapport de l'acide phosphorique combiné, dans le bouillon de bœuf avec les alcalis, à celui de cet acide qui s'y trouve uni avec la magnésie, fut déterminé de la manière suivante : l'eau de baryte précipita tout l'acide phosphorique, soit à l'état de $PO^5 3 BaO$, soit à l'état de $PO^5 3 MgO$; ce précipité fut décomposé par l'acide sulfurique étendu, et la dissolution fut précipitée de nouveau. Par ce moyen on sépara la magnésie à l'état de phosphate de magnésie et d'ammoniaque. La dissolution retenait l'excès d'acide phosphorique, qui fut précipité à son tour par le sulfate de magnésie. Le rapport du premier précipité au second était :: 0,2782 : 0,974, ou :: 1 : 3,5. Par conséquent, sur 2 atomes d'acide phosphorique uni avec la magnésie, le bouillon de bœuf en renferme 7 de combinés aux alcalis.

Une autre expérience a donné les rapports :: 1 : 3,2.

Résultats généraux.

Il résulte des recherches précédentes que la chair musculaire subit, par la cuisson, un changement essentiel dans sa composition. De la quantité d'eau et de la durée de l'ébullition, dépend la séparation plus ou moins parfaite des principes solubles.

Le bouillon de nos tables contient des phosphates alca-

lins solubles, des lactates, des inosates, du phosphate de magnésie et des traces de phosphate de chaux; la fibre bouillie retient surtout du phosphate de chaux et du phosphate de magnésie.

Pour que la viande consommée puisse régénérer de la chair musculaire, il faut évidemment que, par la préparation culinaire, la chair fraîche ne perde aucun de ses principes. Plus sa composition est changée par la soustraction de substances appartenant à sa constitution, plus la chair, ainsi modifiée, perd la faculté de se régénérer dans l'organisme. Il suit de là que, consommée sans le bouillon, la viande bouillie est d'autant moins nutritive qu'on a employé plus d'eau pour la faire bouillir, et qu'on a soutenu plus longtemps l'ébullition.

La chair hachée cède à l'eau froide toute son albumine. Bouilli avec de l'eau, le résidu, très-riche en fibrine, donne un produit tout à fait insipide, car les principes sapides et odorants de la chair sont aisément enlevés par l'eau, puisqu'ils sont eux-mêmes à l'état de dissolution dans les muscles. L'odeur et la saveur du rôti proviennent de substances solubles du liquide musculaire, et qui ont été légèrement modifiées par l'élévation de température.

De la viande devenue insipide par une action prolongée dans l'eau peut acquérir de nouveau sa saveur et les autres propriétés du rôti, quand on la chauffe et qu'on l'arrose d'un extrait aqueux de chair fraîche, cet extrait ayant été évaporé jusqu'au point où il commençait à devenir brun foncé.

Les différentes espèces de chair se comportent toutes de la même manière sous ce rapport. Le rôti contient les substances sapides et odorantes, à l'état de dissolution ou de solubilité. Elles fournissent toutes un bouillon qui possède la saveur du bouillon de table; mais, à côté de cela, chaque liquide en particulier possède encore un goût particulier qui rappelle l'odeur et le goût du rôti de l'espèce de chair qui

a servi à préparer le bouillon : si, à la chair bien bouillie de bœuf, on ajoute, par exemple, le bouillon bien concentré du chevreuil ou de la poule, il sera impossible de distinguer cette viande, ainsi préparée, du rôti de poule ou de chevreuil.

L'acide lactique (emprunté à de la choucroûte par exemple), le chlorure de potassium, principe constituant de toutes les espèces de bouillon, ajoutés en petite quantité au bouillon ordinaire, en augmentent le goût; une addition d'alcali ou de sang le diminuent, et peuvent même rendre le bouillon tout à fait insipide.

Au moyen de lavages à l'eau froide, on peut retirer l'albumine de toutes les espèces de chair. Chauffées, ces dissolutions laissent déposer l'albumine dont la quantité est variable, mais subordonnée à l'âge de l'animal. Un animal âgé fournit moins d'albumine et plus de fibrine qu'un jeune. Ainsi la chair d'un vieux cheval a fourni, en albumine, à peine le dixième de la proportion d'albumine retirée d'une égale quantité de chair de bœuf.

La fibre musculaire est partout entourée d'un liquide albumineux qui constitue les propriétés de la chair; si on enlève ce liquide par des lavages à l'eau, il reste une fibre qui est la même pour tous les animaux. Bouillie avec de l'eau, cette fibre durcit et devient cornée, et cela d'autant plus que la cuisson a été plus prolongée. Il suit de là que la mollesse du rôti ou du bouilli dépend de l'albumine coagulée qui en entoure la fibre, et qui empêche, jusqu'à certain point, le durcissement de celles-ci. Du reste, cet état de la viande bouillie ou rôtie dépend également de la durée de la cuisson; car l'albumine peut durcir à son tour, mais toutefois sans devenir coriace.

L'influence de l'eau chaude sur la qualité du bouilli et du bouillon s'explique maintenant sans difficulté.

Pour obtenir la viande la plus succulente, il faut plonger la chair dans l'eau bouillante et maintenir l'ébullition pen-

dant quelques minutes, ajouter ensuite de l'eau froide en quantité suffisante pour abaisser la température à 74 degrés ou à 70 degrés, et entretenir cette température pendant quelques heures.

En plongeant la chair dans l'eau bouillante, l'albumine se coagule à la surface et constitue une enveloppe qui s'oppose dès lors à la pénétration de l'eau, sans empêcher la chaleur de se propager peu à peu et de faire passer l'albumine de l'état cru à l'état de cuisson. La viande reste aussi savoureuse et aussi succulente que le rôti; car, dans ces circonstances, les principes sapides de la viande sont en majeure partie retenus.

On sait que l'albumine commence à se coaguler à 52 degrés centigrades et qu'à 56°,5 (Berzelius), la coagulation est complète; d'après cela, on pourrait croire qu'il est inutile d'exposer la viande à une température plus élevée. Mais la matière colorante du sang ne se coagule pas encore à 56 degrés, et la viande riche en sang acquiert, à cette température, une qualité sanguinolente qu'il ne perd complétement que quand toute sa masse est arrivée à une température de 65 à 70 degrés.

Quand on examine l'intérieur d'un grand morceau de viande cuite ou rôtie, on aperçoit différentes zones qui permettent facilement de juger de la température que chacune d'elles a subie. Celles qui sont sanguinolentes n'ont pas dépassé 62 degrés. La chair des oiseaux, qui est plus tendre et moins riche en sang que celle des mammifères, se cuit bien plus rapidement, et elle ne doit point être chauffée au delà de 54 à 60 degrés pour être bien préparée.

En enveloppant de lard de petits morceaux de viande, on s'oppose à la déperdition des principes sapides, ainsi qu'à l'évaporation de l'eau. Cette évaporation produit le durcissement de la fibre, et, en l'empêchant, on conserve à toute la viande la constitution qu'on ne trouve ordinairement que dans l'intérieur de gros morceaux.

Si l'on met la viande en contact avec l'eau bouillante, on réunit les conditions les plus favorables à l'obtention d'une bonne qualité de bouilli; mais le bouillon qui en résulte n'en est que plus mauvais. Si, au contraire, on plonge la viande dans de l'eau froide, dont on élève graduellement la température jusqu'à l'ébullition, il s'établit aussitôt un échange entre le liquide musculaire et l'eau. Les principes sapides et solubles de la viande se dissolvent dans l'eau, qui, pénétrant à son tour dans l'intérieur du tissu, y opère un lavage plus ou moins complet. La viande perd en qualité ce que gagne le bouillon; l'albumine se sépare à son tour, et est enlevée à l'état d'écume; la perte d'albumine rend la viande dure et coriace.

C'est ce qui arrive surtout quand on opère avec des tranches minces; un pareil bouilli, consommé sans bouillon, est non-seulement peu nutritif, mais il est encore difficile à digérer, car les principes enlevés par le bouillon ne prennent plus part à l'acte de la digestion. En effet, le bouillon renferme deux principes essentiels du suc gastrique.

La gélatine, qui donne au bouillon concentré la propriété de se prendre en gelée, a été considérée pendant longtemps comme la partie essentielle de ce liquide. C'était une grande erreur.

En effet, on peut s'assurer sans peine que, dans un bouillon bien préparé, la proportion de gélatine est minime, comparativement à celle des autres principes. La gélatine est complétement insipide, et ce n'est point à elle qu'il faut attribuer la saveur du bouillon.

Pour déterminer la quantité de gélatine dissoute par le bouillon dans les conditions les plus favorables, on épuisa par l'eau froide de la chair bien divisée, on exprima et on fit bouillir le résidu avec dix fois son poids d'eau. Au bout de cinq heures, on sépara le liquide par expression, et on l'évapora à siccité dans le bain-marie.

Les bouillons ont été préparés avec de la viande de bœuf

et de veau. Ils étaient sans saveur ou d'une saveur fade, quelquefois même désagréable. Le bouillon de veau devenait gélatineux, par une évaporation à moitié; celui de bœuf n'acquérait cette propriété qu'après une réduction au seizième.

3000 grammes de chair de veau ont perdu, dans ces circonstances, $47^{gr},5$ de matières, pendant une coction de cinq heures.

1000 grammes de chair de bœuf ont donné, dans les mêmes circonstances, 6 grammes de gélatine.

Il suit de là, qu'à l'état où elles offrent la plus grande surface à l'action dissolvante de l'eau, la fibrine musculaire et les membranes de la chair de bœuf ne perdent, au bout de cinq heures de cuisson, que $\frac{1}{2}$ pour 100 environ de substance, et que, dans les mêmes circonstances, la chair de veau en perd 1,576 pour 100; il est évident que la gélatine ne fait pas la moitié de cette quantité.

Les substances que l'eau froide a extraites de 1000 grammes de chair de bœuf forment un résidu sec de 60 grammes, renfermant $29^{gr},5$ d'albumine.

1000 grammes de chair de bœuf, placés dans les conditions les plus favorables, fournissent donc :

		Par l'ébullition.	
Substances solubles dans l'eau froide.	60	Albumine coagulée . . .	29,5
		Albumine en dissolution.	30,5
Subst. insolubles dans l'eau froide.	170	Gélatine.	6,00
		Matière fibreuse.	164,00
Graisse	20		
Eau.	750		

Par conséquent, en réagissant pendant cinq heures sur la viande hachée, l'eau bouillante n'en extrait pas le cinquième du poids de matières dissoutes, d'abord par l'eau froide, puis par l'eau chaude; en outre, ce cinquième ne consiste pas en gélatine pure, mais il renferme tous les

produits que la fibrine musculaire peut céder à l'eau, pendant une ébullition prolongée. Ce n'est donc pas à la gélatine qu'il faut attribuer les qualités du bouillon.

A égalité de poids, la chair de poulet renferme plus de principes solubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, que la chair de bœuf.

1000 grammes de chair de poulet cèdent à l'eau froide 80 grammes de substance sèche, renfermant 47 grammes d'albumine.

Proust avait donc raison de dire que les principes qui communiquent au bouillon ses propriétés préexistent dans la chair musculaire, et ne sont nullement le résultat de la cuisson.

De tout ce qui précède, il sera facile de déduire le procédé le plus avantageux pour préparer, au bout de peu de minutes, un bouillon des plus fortifiants et des plus aromatiques.

500 grammes de bœuf, maigre et exempt de graisse, réduits en hâchis fin, délayés dans leur poids d'eau, et le tout porté lentement à l'ébullition, fournissent, après séparation de l'albumine coagulée, un bouillon des plus aromatiques et d'une force supérieure à celui qu'on obtiendrait par la cuisson prolongée d'un morceau de viande de même poids, avec la même quantité d'eau.

En ajoutant un peu de sel marin, des oignons grillés et d'autres accessoires qui servent ordinairement à épicer le bouillon, on obtient à peu près le meilleur bouillon qu'il soit possible de préparer avec 500 grammes de viande.

Ce bouillon, coloré par un peu de caramel, est, de l'avis de beaucoup de personnes, beaucoup plus sapide que le même bouillon non coloré. On voit là un exemple de l'influence de l'imagination sur la perception de nos sensations; car le caramel est tout à fait insipide, et n'influe en rien sur la saveur du liquide.

Si l'on prolonge l'ébullition de l'eau avec la viande, ou

si l'on évapore à 100 degrés le bouillon, il contracte peu à peu une couleur brunâtre et un fumet, très-fin, de rôti. Si on concentre au bain-marie, ou mieux encore, à la température la plus basse possible, on obtient une masse molle, brun foncé; 15 grammes de cette masse suffisent pour convertir un demi-litre d'eau, assaisonné de sel marin, en un bouillon très-savoureux.

Cet extrait de viande ne doit pas être confondu avec les tablettes de soupe ou de bouillon usitées en France et en Angleterre, et qui ne sont autre chose que de la gélatine plus ou moins pure, qui ne diffère de la gélatine d'os que par son prix élevé.

Seize kilogrammes de bœuf maigre représentant 4 kilogrammes de viande sèche et 12 kilogrammes d'eau, fournissent 500 grammes de cet extrait, dont le prix élevé s'opposera toujours à ce qu'il devienne un article commercial. Mais il mérite, à un haut degré, de fixer l'attention des gouvernements, si les observations des médecins militaires viennent confirmer celles de Parmentier et Proust (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 177).

Parmentier dit avoir remarqué que « l'extrait sec de viande offre aux soldats dangereusement blessés un remède extrêmement fortifiant; administré avec un peu de vin, il relève immédiatement leurs forces épuisées par les pertes de sang, et les met à même de supporter le transport à l'hôpital. »

Et maintenant qu'on connaît un peu mieux la composition de l'extrait de viande, un pharmacien, quelque peu habile, pourra facilement distinguer l'extrait pur de l'extrait falsifié. En effet, le premier cède à l'alcool près de 80 pour 100 de substance, tandis que les tablettes de bouillon n'en abandonnent que 4 à 5 pour 100 à ce liquide.

D'ailleurs, la première dissolution renferme de la créatine et de la créatinine; la propriété caractéristique de cette dernière, d'être précipitée par le chlorure de zinc, fournit

un nouveau caractère qui sera corroboré enfin par la nature des sels obtenus en incinérant l'extrait de viande, sels qui consistent principalement en phosphates solubles.

Il ne serait pas moins important de faire concourir cet extrait à l'approvisionnement des forteresses et des vaisseaux, pour entretenir l'état sanitaire des troupes dans le cas où le manque de viande fraîche et de légumes les réduirait à se nourrir uniquement de viandes salées.

On sait que, pour saler la viande, on l'imprègne et on la saupoudre de sel de cuisine; aux points de contact de la viande et du sel, il se forme une saumure qui comprend environ le tiers et même la moitié du liquide contenu dans la viande fraîche.

Je me suis assuré que cette saumure renferme les principes constituants du bouillon concentré. La salaison altère donc la composition de la viande dans une proportion bien plus considérable que ne le fait la coction avec de l'eau.

En effet, par la coction l'albumine se coagule et reste en majeure partie dans la viande; par la salaison, elle se sépare au contraire, et on peut la retrouver dans la saumure, qui l'abandonne à l'ébullition.

La saumure est très-acide : avec l'ammoniaque et un sel de magnésie, elle donne un abondant précipité de phosphate ammoniaco-magnésien; elle renferme de l'acide lactique et beaucoup de potasse. Neutralisée par de la chaux, et après que le chlorure de sodium a été séparé par cristallisation, elle donne une eau mère qui fournit, par l'alcool et le chlorure de zinc, le sel double de zinc et de créatine que nous connaissons.

La présence de la créatinine permet donc de conclure hardiment à la présence de la créatine, et l'on voit qu'en salant la viande au point de provoquer la formation d'une saumure, on lui enlève en partie les principes nécessaires à sa constitution, et l'on diminue proportionnellement son pouvoir nutritif.

Si ces principes, ainsi enlevés, ne sont pas remplacés, il est clair que la viande est, en partie, transformée dans un aliment respiratoire peu favorable à l'entretien de la santé.

D'un autre côté, il est évident que l'usage longtemps continué de la viande salée doit produire un changement dans la constitution du suc gastrique, et, par suite, dans les produits de la digestion. Si, pendant cet acte, les principes nécessaires à l'assimilation sont puisés dans l'organisme lui-même, si le liquide musculaire s'appauvrit, il est évident que les fonctions organiques en général ne tarderont pas à s'en ressentir.

Dans mes recherches sur la salaison, on a fait d'abord usage d'un sel marin très-riche en chlorure de calcium et en chlorure de magnésium. Mon attention fut éveillée sur ce fait, par l'absence de l'acide phosphorique dans la saumure. D'ailleurs, l'aspect extérieur de la viande salée expliquait d'emblée cette particularité; la viande était, en effet, couverte d'une écume blanche, en majeure partie formée de phosphates de chaux et de magnésie.

Les chlorures terreux du sel marin s'étaient décomposés en présence du phosphate alcalin du liquide musculaire, et les phosphates terreux qui en résultaient n'avaient pu se dissoudre qu'en petite quantité dans la saumure acide.

L'emploi du sel marin, riche en chlorure terreux, doit atténuer les suites nuisibles d'une alimentation avec la viande salée; car, en associant cette dernière aux légumes, presque toujours riches en potasse, on se place précisément dans les conditions pour reproduire, pendant la digestion, les phosphates alcalins qui, autrement, feraient défaut.

Ce fait est démontré, à l'évidence, par les analyses du lait et de la nourriture des herbivores. Ces éléments ne renferment pas de phosphates alcalins, mais des phosphates de chaux et de magnésie, avec des sels alcalins.

En comparant la viande aux autres aliments d'origine animale, tels que les œufs et le fromage, on aperçoit immé-

diatement une grande différence qui explique la digestion difficile de ces derniers.

Si l'on se rappelle que le liquide musculaire des divers animaux examinés jusqu'ici possède une constitution constante, et que, abstraction faite des matières étrangères introduites par le sang et des principes odorants particuliers à chaque espèce d'animal, le bouillon de bœuf, par exemple, ne diffère en rien de celui du renard, on doit admettre que la quantité et la nature des principes solubles du système musculaire sont indispensables à l'accomplissement des fonctions des muscles. Il paraît résulter encore de cette similitude de composition, que l'analyse du sang ne peut servir de point de départ dans l'appréciation du pouvoir nutritif d'une substance alimentaire, puisqu'on négligerait par là une foule de principes qui manquent dans le sang, ou qui ne s'y trouvent qu'en petite quantité.

M. Lehmann a publié récemment (*Bericht der Gesellsch. der Wissensch. in Leipzig*, p. 100 à 105) quelques expériences entreprises avec le suc gastrique de chiens nourris d'os et de chair de cheval privée de graisse. Il en avait retiré le sel de magnésie cristallisé, d'un acide non azoté; ce sel renfermait 16,6 pour 100 de magnésie, et 21 pour 100 d'eau de cristallisation.

Maintenant que nous savons que l'acide lactique se rencontre dans tout l'organisme, on peut admettre que le sel de M. Lehmann était du lactate de magnésie, dont les proportions de base et d'eau de cristallisation s'accordent avec les dosages du lactate de magnésie.

Sous le point de vue chimique, le problème de la digestion paraît donc résolu.

Les observations des divers expérimentateurs, qui ont étudié le suc gastrique, s'accordent sur ce point, que ce liquide renferme un acide organique et de l'acide phosphorique ou un biphosphate. On voit, d'ici, l'analogie qui existe entre ce suc et le liquide musculaire.

Du reste, MM. Gmelin et Tiedemann ont, depuis longtemps, reconnu l'identité de l'extrait alcoolique du suc gastrique avec celui du bouillon.

Le bouillon concentré, privé de graisse et de gélatine, préparé ainsi que nous l'avons dit, constituerait donc, pour beaucoup de malades, un remède précieux pour faciliter le travail de l'estomac et pour favoriser la digestion. L'influence salutaire d'un bon bouillon se concevra donc aisément dans le cas où le sang et la substance musculaire de malades amaigris ne fournissent pas suffisamment de matériaux pour réparer les forces, c'est-à-dire les particules organiques perdues.

Si enfin on considère que les acides lactique et phosphorique sont fixes à des températures auxquelles les acides hydrochlorique, acétique et butyrique se volatilisent, on s'explique sans peine qu'en distillant du suc gastrique, on obtient tantôt l'un ou l'autre de ces divers acides; car, dans ces circonstances, les acétates, les butyrates et le sel marin même sont décomposés par l'acide lactique et les phosphates acides, et la quantité de ces acides doit dépendre de la quantité d'acide lactique ou d'acide phosphorique en présence, ainsi que des proportions de sels existants dans le suc gastrique.

Conclusion.

Les recherches qui précèdent sont loin de donner le dernier mot sur la constitution et la nature des diverses substances qui se rencontrent dans le liquide musculaire; elles ne doivent être considérées que comme point de départ d'un travail plus complet, qui sera par cela même très-étendu.

Dans les animaux complétement développés, l'organe que nous appelons muscle est, en majeure partie, formé de fibrine et d'albumine; on y rencontre, en outre, une foule

de membranes très-fines, et des vaisseaux remplis de liquides, soit colorés, soit incolores, et, de tous les organes, les muscles sont les seuls qui reçoivent une partie si considérable du système nerveux.

Depuis longtemps M. Berzelius a fait remarquer que pour l'albumine, la fibrine et le tissu cellulaire, il faut distinguer trois formes : la première est celle dans laquelle ces matières sont aptes à l'organisation; dans la seconde, elles sont organisées; enfin, les matières qui se trouvent sous la troisième forme se rencontrent dans les liquides; elles sont déjà épuisées et d'une constitution propre à l'excrétion.

Il faut distinguer encore les liquides colorés et incolores, les membranes des nerfs et la substance de ceux-ci.

Si l'analyse est à même de séparer ces diverses substances d'une manière rationnelle, elle est parvenue à la solution de la question. Mais ordinairement, on commence par mélanger le tout pour arriver à un résultat chimique, auquel se rattachent des questions qui sont elles-mêmes les conditions d'un progrès ultérieur.

La créatine et la créatinine font partie constituante des muscles; mais elles font également partie de l'urine : si leur présence dans le corps dépend d'une activité organique, il est clair que ce n'est que la partie non employée dans les fonctions vitales qui puisse passer dans l'urine.

Une étude attentive de ce liquide dans les maladies pourrait fournir des renseignements précieux à cet égard.

La substance du liquide musculaire, qui est soluble dans l'eau froide et insoluble dans l'alcool, possède, hors la faculté de se prendre en gelée, tous les caractères de la gélatine, et elle forme, avec l'acide tannique, un précipité qui ne diffère en rien du tannate de gélatine.

On trouve encore, dans ce liquide, une autre substance qui, du reste, n'a pas été examinée: pendant l'évaporation, elle se sépare en pellicules ou en membranes qui sont inso-

lubles dans l'eau froide, dans laquelle elles se gonflent et deviennent gélatineuses; ce n'est point de la caséine.

La majeure partie des substances solubles dans l'alcool consiste dans une ou plusieurs substances très-azotées; ce sont ces matières qui produisent les cyanures des cendres.

Si, à la partie du bouillon qui est soluble dans l'alcool et l'éther, on ajoute de l'acide sulfurique pour séparer l'alcali, et qu'on abandonne pendant quelque temps le liquide filtré, il se dépose des aiguilles longues et transparentes, très-acides et exemptes d'alcali. Cette substance n'a pas encore été examinée.

Enfin, les eaux mères acides saturées par la chaux, évaporées à siccité, épuisées par l'alcool, donnent, après une addition d'éther, un dépôt et un liquide contenant de la créatinine en combinaison avec un acide organique très-azoté, qui est à examiner.

J'ai fait tous mes efforts pour constater l'urée ou l'acide urique dans le liquide musculaire, et je crois que j'aurais réussi même s'il n'y avait eu qu'un millionième de ces substances. D'après mes recherches, je puis exclure l'urée du nombre des principes constituants du liquide musculaire. Une seule fois cependant, il m'est arrivé d'obtenir un corps qui présentait tous les caractères de l'acide urique; depuis, je n'ai pu réussir à le reproduire.

MÉMOIRE SUR L'EAU RÉGALE;

PAR M. GAY-LUSSAC.

L'eau régale, mélange à proportions indéterminées d'acide nitrique et d'acide muriatique, quoique connue des alchimistes et d'une importance incontestée, est peut-être le seul composé de si vieille date dont la science n'ait pas encore fait connaître la véritable nature.

Après la découverte par Scheele de l'acide marin déphlogistiqué (chlore), Bergman attribua les propriétés de l'eau régale au pouvoir qu'a l'acide nitrique de s'emparer du phlogistique qu'il supposait dans l'acide marin, et de le changer par là en acide marin déphlogistiqué. Ce nouveau corps devenait ainsi pour Bergman le véritable dissolvant de l'or dans l'eau régale.

Berthollet s'était formé à peu près la même idée de l'eau régale; mais traduisant le langage du phlogistique dans le nouveau langage chimique, il disait : « Dans le mélange de l'acide nitrique et de l'acide marin, une portion de ce dernier s'unit à une partie de l'air vital contenu dans l'acide nitrique, et se dégage sous la forme d'acide marin déphlogistiqué; tandis que le gaz nitreux, qui est formé en même temps que l'acide marin déphlogistiqué, est retenu dans l'eau régale par les deux acides, mais particulièrement par l'acide nitrique avec lequel on sait qu'il a une très-grande affinité. » Berthollet démontra d'ailleurs qu'il ne pouvait pas se dégager de gaz nitreux avec l'acide marin déphlogistiqué, en rappelant l'observation qu'il avait faite dans un précédent Mémoire sur ce dernier corps; que les deux gaz, au moment de leur mélange, se combinent immédiatement et éprouvent une condensation de volume considérable (1).

L'explication de Berthollet, si l'on rectifie l'idée fausse qu'il s'était formée de l'acide marin déphlogistiqué, qu'il considérait comme une combinaison d'acide muriatique et d'oxygène, est encore celle qui prévaut aujourd'hui chez la plupart des chimistes; mais il sera démontré, dans le cours de ce Mémoire, qu'elle repose sur des faits mal observés, et qu'elle doit conséquemment être modifiée.

On doit à sir Humphry Davy une Note sur l'eau régale; mais elle ne renferme aucun fait remarquable et n'a avancé

---

(1) *Mémoires de l'Académie royale des Sciences*, 1785, pages 296 et 288.

en rien l'histoire de ce singulier mélange. Il a prétendu seulement, mais à tort, qu'en remplaçant dans l'eau régale l'acide nitrique pur par de l'acide nitrique saturé de gaz nitreux, elle n'exerce plus aucune action sur l'or et le platine (1).

M. Edmond Davy a enfin rompu ce long silence de plus de cinquante années que la Chimie gardait sur l'énigme de l'eau régale. Il a reconnu qu'en traitant du sel marin en poudre par de l'acide nitrique concentré, on obtenait un mélange gazeux, d'une couleur jaune orange, renfermant du chlore et un gaz particulier facilement absorbable par l'eau. E. Davy n'est pas parvenu à les séparer exactement, tous deux agissant sur le mercure; mais comme le nouveau gaz, qu'il a désigné par le nom de gaz chloronitreux, est beaucoup plus pesant que l'air, E. Davy serait parvenu à l'obtenir à *peu près pur*, en quantité suffisante pour l'examiner, en le faisant arriver d'une retorte où il était produit dans des flacons à l'émeri à étroite ouverture au moyen d'un tube recourbé atteignant leur fond (2). En agitant le nouveau composé avec du mercure, qui absorbe du chlore et laisse du gaz nitreux, il l'a trouvé composé de volumes égaux de chaque gaz, sans condensation, et en a conclu que sa densité calculée était de 1,759. S'il était permis de croire, par l'extrait qui a été publié des recherches de E. Davy, qu'il aurait regardé comme à peu près pur le gaz obtenu par le procédé qui vient d'être indiqué, il faudrait mettre en doute l'exactitude de ses résultats; mais le fait principal qu'il a annoncé, la production d'un gaz particulier par la réaction de l'acide nitrique sur le sel

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome I, page 327.

(2) Nous citons le texte : But as it is (le gaz chloronitreux) much heavier than common air, the author was enabled to collect it in sufficient quantity for examination, and nearly in a pure state, from a tubulated retort by means of a bent tube reaching to the bottom of a small narrow-mouthed bottles, with ground stoppers.

marin, lui est incontestablement acquis. E. Davy a aussi constaté l'observation de Berthollet, que le chlore et le gaz nitreux se combinent immédiatement au contact; et il a, de plus, annoncé que le produit de cette combinaison était de même nature que celui qui résulte de l'action de l'acide nitrique sur le sel marin. C'est ce produit qui avait été pris pour de la vapeur nitreuse par Berthollet, et après lui par tous les chimistes (1).

Ces recherches de M. E. Davy ont été suivies de celles de M. Baudrimont. Cet habile chimiste, en exposant au froid d'un mélange de glace et de sel le produit gazeux qui se dégage de l'eau régale, a condensé le nouveau composé, le gaz chloronitreux, en un liquide d'un rouge-brun foncé, bouillant à 7 degrés au-dessous de la glace fondante, et d'une densité de 1,3677. Il donne à sa vapeur une densité de 2,45 à 2,49, et adopte finalement cette dernière, parce qu'il la trouve confirmée par celle que fournit le calcul.

M. Baudrimont a fait l'analyse directe du produit de l'eau régale liquéfié par le froid, et il en exprime la composition par la formule

$$NO^3Cl^2,$$

qui est celle de l'acide nitrique NO^5, dans laquelle 2 équivalents d'oxygène auraient été remplacés par 2 équivalents de chlore. D'après cette analogie de composition, M. Baudrimont remplace la dénomination d'acide chloronitreux proposée par E. Davy, par celle d'acide chloronitrique ou chloroazotique. Suivant lui, enfin, l'acide chloronitrique serait le véritable principe actif de l'eau régale. Plus tard nous aurons occasion de faire ressortir la discordance de nos résultats d'avec ceux de M. Baudrimont; mais, dans ce court exposé historique, qui a pour but de montrer les

(1) Abstracts of the papers printed in the Philosophical Transactions of the royal Society of London, from 1830 to 1837 inclusive, vol. III, page 27 (3 février 1831).

pas qui ont été faits vers la connaissance de l'eau régale, nous signalons la liquéfaction du produit gazeux de l'eau régale, obtenue par M. Baudrimont, parce qu'elle donne le moyen d'isoler ce produit et de mieux l'étudier (1).

Quoiqu'on ne puisse se dissimuler que les travaux de MM. E. Davy et Baudrimont n'ont pas donné une solution complète de la nature de l'eau régale, ils n'en renferment pas moins des résultats très-importants qui auraient dû provoquer une plus sérieuse attention. Cependant M. Berzelius, en parlant du travail de M. Baudrimont, dans son *Traité de Chimie*, traduction de MM. Esslinger et Hœffer, tome I, page 745, se borne à dire :

« Il n'est pas facile de se prononcer sur la nature de l'a-
» cide chloroazotique, *si toutefois ce composé existe.*
» M. Baudrimont le regarde comme de l'acide nitrique
» dans lequel 2 équivalents de chlore se seraient substitués
» à 2 équivalents d'oxygène. D'après notre manière d'en-
» visager ces combinaisons, il nous paraît peu probable
» que le chlore ne partage le radical avec l'oxygène, de
» manière à porter le radical à un plus haut degré d'oxy-
» dation, et nous préférons regarder cette combinaison
» comme un sesquichloride nitrique, composé d'après la
» formule $2NCl^5 + 3NO^5$. »

Sans discuter l'opinion de M. Berzelius, remarquons que l'illustre chimiste ne paraît pas convaincu de l'existence de la combinaison chloroazotique de M. Baudrimont, et qu'il n'en persiste pas moins à considérer l'eau régale, avec la plupart des chimistes, de la même manière que Berthollet et Davy. J'ai donc eu raison de dire, en commençant, que l'eau régale, quoique maniée depuis si longtemps par les chimistes, n'était pas encore suffisamment connue dans sa nature intime. C'est pour aider à combler ce vide, que je vais présenter le résultat de mes observations.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVII, page 24. Lu à l'Académie des Sciences le 20 novembre 1843.

M. Larivière m'a prêté un très-actif et utile concours; je m'empresse de le reconnaître et de lui en témoigner ici ma vive reconnaissance.

Après ce court exposé des progrès qui ont été faits dans l'étude de l'eau régale, sans l'avoir suffisamment éclaircie, nous allons examiner d'abord les réactions qui se développent dans son propre sein, sans le concours d'aucun corps étranger. Plus tard, nous prendrons ce concours en considération.

De l'eau régale faite avec 1 volume d'acide nitrique et 3 d'acide muriatique, ou même en proportions infiniment variées, et soumise à une température de 90 à 100 degrés, dans un bain d'eau, donne un produit gazeux qui, après avoir traversé un petit flacon intermédiaire où il se dépose quelques gouttes de liquide, puis un tube rempli de fragments de chlorure de calcium, se condense en partie dans un mélange frigorifique de glace et de sel, comme l'a découvert M. Baudrimont. Le gaz qui se dégage est du chlore mélangé avec une certaine quantité de vapeur dont il a empêché la condensation. Nous désignerons provisoirement le produit liquéfié, par le nom d'*acide hypochloronitrique*, d'après des analogies qui seront établies plus tard.

Cet acide étant très-volatil, puisqu'il bout à environ 7 degrés au-dessous de zéro, on conçoit que l'air des vaisseaux et le chlore doivent en entraîner une quantité considérable, à mesure surtout que la température du mélange frigorifique va s'élevant. Il faut conséquemment laisser le moins d'espace occupé par de l'air dans les appareils, et avoir soin de ralentir le réchauffement du mélange frigorifique.

Le produit gazeux de l'eau régale, reçu dans un flacon de 1 litre, présente une couleur d'un citron jaune ombré, très-différente de celle qu'aurait un mélange de chlore et de vapeur nitreuse. Mais lorsque le produit gazeux a traversé

un mélange frigorifique, qui condense la plus grande partie de la vapeur hypochloronitrique, et qu'il est reçu dans un autre flacon de 1 litre, sa couleur est très-nettement celle du chlore. On peut s'en convaincre en plaçant à côté un troisième flacon rempli de ce dernier gaz.

La *fig.* 1, *Pl. II*, montre l'appareil destiné à la préparation de l'acide hypochloronitrique.

A, flacon contenant l'eau régale; il est plongé dans un bain d'eau duquel il reçoit la chaleur, qui ne peut ainsi dépasser 100 degrés.

B, petit bocal destiné à retenir quelques gouttes de liquide venant du flacon A.

C, C', flacons de 1 litre destinés à montrer la couleur du mélange gazeux sortant de l'eau régale; le premier avant l'arrivée au mélange frigorifique, le second après.

D, tube dessiccateur rempli de fragments de chlorure de calcium.

E, ampoule plongée dans le mélange frigorifique; les extrémités de ses deux branches sont effilées.

F, mélange frigorifique de glace et de sel.

G, vase dans lequel est placé celui F qui contient le mélange frigorifique. L'espace intermédiaire est rempli de sciure de bois ou de balle d'avoine, destinée à retarder l'échauffement du mélange frigorifique.

H, tube à deux boules (pulsateur) dans lesquelles on met un peu d'eau. Il est destiné à faire connaître à chaque instant, par le mouvement des bulles, la marche de l'opération. La dernière branche I du tube porte les gaz dans une cheminée pour qu'on n'en soit pas incommodé.

L'appareil que nous venons de décrire est destiné à une démonstration; mais, quand il ne s'agira que de préparer l'acide hypochloronitrique, les flacons C, C' deviendront inutiles.

Revenons à l'ampoule dans laquelle s'est condensé le liquide. La figure montre suffisamment quelle en est la

forme, et de quelle manière elle se lie avec l'appareil. L'opération étant arrêtée, et pendant qu'il se dégage encore quelques bulles, on dégage la pointe K de l'ampoule du reste de l'appareil, et on la ferme aussitôt à la flamme d'une petite lampe à esprit-de-vin. On y réussit très-sûrement en portant la flamme à 1 ou 2 centimètres de l'extrémité de la pointe, et en étirant le verre dès qu'il est suffisamment ramolli. Malgré la légère pression qui existe dans l'appareil, les parois intérieures du tube se rapprochent et se collent sur elles, et l'on peut ensuite, sans crainte de faire crever le tube, en fondre l'extrémité.

Cette opération terminée, on dégage l'autre extrémité L de l'ampoule et on la ferme comme la première.

Le liquide obtenu de l'eau régale, ainsi enfermé, peut se conserver indéfiniment; mais dans les fortes chaleurs de l'été, il faudrait éviter le moindre choc sur l'ampoule, car il pourrait en déterminer l'explosion; il sera prudent de la conserver dans l'eau. Occupons-nous maintenant de faire l'analyse du liquide.

L'opération que nous venons de décrire met en évidence, qu'indépendamment du liquide condensé dans l'ampoule, au milieu du mélange frigorifique, il se dégage beaucoup de chlore. C'est un fait incontesté par tous les chimistes qui se sont occupés de l'eau régale, depuis Berthollet, et nous nous en servirons pour démontrer que la composition que M. Baudrimont attribue au liquide, NO^3Cl^2, est inexacte; car elle ne peut expliquer cet abondant dégagement de chlore.

En effet, les deux équivalents de chlore qui se sont substitués, dans la formule de l'acide nitrique, à deux équivalents d'oxygène, ne peuvent être que le résultat de la décomposition de deux équivalents d'acide hydrochlorique par deux équivalents d'oxygène. Par conséquent, il devient impossible, en admettant la formule

$$NO^3Cl^2,$$

de donner l'explication du chlore qui se dégage pendant la réaction des principes de l'eau régale, et il faut nécessairement ou que le liquide condensé ne renferme qu'une partie du chlore engendré, ou qu'il contienne moins d'oxygène que n'en indique la formule

$$NO^3Cl^2.$$

Quelle est donc la véritable composition de ce liquide?

L'analyse peut en être effectuée facilement; elle repose sur ce fait, que la vapeur se décompose au contact de l'eau, et que le chlore qu'elle renferme peut être obtenu facilement en le précipitant au moyen d'une dissolution titrée de nitrate d'argent.

Pour rendre l'opération plus facile et plus sûre, on donne à l'ampoule qui doit recevoir le liquide condensé la forme représentée par la *fig.* 2. L'ampoule étant pesée, on fait un trait avec une lime fine près de l'extrémité de la pointe *p*. On l'engage ensuite sous une cloche C, d'environ demi-litre de capacité, remplie d'eau distillée, et au moyen d'une pince on détache l'extrémité de la pointe *p* que l'on recueille avec les autres débris pour les réunir à l'ampoule vide dont on aura à prendre le poids, afin de connaître celui du liquide soumis à l'analyse. Mais, avant d'ouvrir l'ampoule, il sera prudent de la plonger quelques instants dans un mélange frigorifique pour tempérer la vaporisation, surtout si la chaleur de l'air ambiant atteignait 12 à 15 degrés.

Supposons maintenant l'ampoule ouverte; la vapeur chloronitreuse s'en dégage en courant rapide sans être tumultueux, si la température du liquide ne surpasse que de quelques degrés son point d'ébullition; bientôt d'ailleurs la vaporisation se modère d'elle-même par le refroidissement qu'elle produit et qui souvent détermine sur l'ampoule une précipitation de givre. On peut aussi tantôt la ralentir en plongeant quelques instants l'ampoule dans le

mélange frigorifique, et tantôt la ranimer en sortant l'ampoule du mélange et la touchant au besoin avec la main. A mesure que la vapeur arrive au contact de l'eau, elle est absorbée et décomposée instantanément, sans dégagement de gaz ; ou, s'il s'en manifeste quelques bulles, elles ne tardent pas à être absorbées. Lorsque tout le liquide paraît volatilisé, ou à peu près, on chauffe l'ampoule pour y déterminer un vide après le refroidissement. L'eau s'y précipite en effet et la remplit entièrement. On pourrait expulser cette eau de l'ampoule en la chauffant ; mais il est plus simple de briser l'autre pointe de l'ampoule pour donner accès à l'air. On aura ainsi dans l'eau tout le liquide chloronitrique employé, et l'on mesurera exactement le volume de la dissolution, pour en soumettre ensuite des parties aliquotes à l'analyse.

Cette dissolution est nitreuse et contient manifestement de l'acide muriatique, mais pas de chlore à l'état de liberté. Elle décolore, en effet, instantanément l'hypermanganate de potasse et non la dissolution sulfurique d'indigo comme le fait une dissolution de chlore.

Voici les résultats d'une analyse :

Liquide chloronitrique employé...................	$6^{gr},370$
Argent nécessaire pour précipiter sa dissolution aqueuse.	13,458
Représentant en chlore..........................	4,4239
Ses autres éléments, l'azote et l'oxygène, seraient représentés en poids par........ $6^{gr},370 - 4^{gr},4239 =$	1,9461.

Or nous verrons, par l'analyse de la vapeur chloronitrique au moyen du mercure, qu'elle est constamment décomposée en chlore, qui reste en combinaison avec le mercure, et en gaz nitreux pur qui devient libre. Ainsi $1^{gr},9461$ sera le poids du gaz nitreux combiné avec 4,4239 de chlore. En ramenant aux équivalents et prenant celui du chlore 4,4375 pour unité, on aura :

Pour 1 équivalent de chlore,
$0^{éq},52$ de gaz nitreux ;

ou, en doublant,

Pour 2 équivalents de chlore,
$1^{éq},04$ de gaz nitreux.

Dans une autre analyse faite sur $11^{gr},879$ de liquide, il a fallu $25^{gr},106$ d'argent représentant $8^{gr},2526$ de chlore. En ramenant à 2 équivalents de chlore, on trouve $1^{éq},04$ de gaz nitreux; c'est le même résultat que dans l'expérience précédente, quoique le liquide fût le produit d'une autre opération, mais à la vérité dans les mêmes circonstances.

Ainsi le liquide que donne l'eau régale serait formé, en nombres ronds, de 2 équivalents de chlore ou 4 volumes et de 1 équivalent de gaz nitreux faisant aussi 4 volumes, et sa formule serait représentée par

$$NO^2Cl^2.$$

Elle explique parfaitement le chlore qui accompagne le liquide. Pour le produire, l'acide nitrique perd 3 équivalents d'oxygène qui donnent naissance à 3 équivalents de chlore dont 2 s'unissent au gaz nitreux restant, et le troisième se dégage.

Mais l'eau régale, préparée dans des circonstances différentes, donne des produits liquides qui sont loin d'avoir la même constance. En remplaçant l'acide muriatique par du sel marin qui était recouvert à peine d'acide nitrique ordinaire du commerce, j'ai obtenu, pour 2 équivalents de chlore, $1^{éq},30$ de gaz nitreux, et même, une autre fois, $1^{éq},53$. En attaquant l'or par l'eau régale, la proportion du gaz nitreux est restée, au contraire, un peu inférieure à 1 équivalent. Ces résultats font naturellement penser que le produit NO^2Cl^2 n'est pas le seul que donne l'eau régale, et nous verrons bientôt, en effet, qu'il en existe au moins un autre ayant pour formule

$$NO^2Cl.$$

Occupons-nous maintenant de l'analyse de la vapeur

fournie par le liquide de l'eau régale; nous la désignerons simplement par le nom de vapeur chloronitrique. Cette analyse se fait très-exactement au moyen du mercure, et ne présente aucune difficulté en s'aidant de l'appareil *fig*. 3.

On prépare plusieurs tubes gradués T, et on les ferme chacun avec une petite rondelle de liége *r*, *r*, qui s'enfonce jusqu'à une division connue du tube, et en détermine la capacité. La rondelle est percée d'un trou assez petit, mais suffisant pour que le tube N, tiré en fil très-fin, y entre et en sorte librement.

Quand on veut remplir un tube de vapeur, on plonge une ampoule contenant du liquide chloronitrique dans un mélange frigorifique, et l'on en casse une des pointes qu'on abouche au tube N. En retirant l'ampoule du mélange frigorifique, le tube ne tarde pas à être rempli de vapeur. On dégage alors le tube du reste de l'appareil, on bouche le trou de la rondelle en posant le doigt dessus, puis on le renverse sur le mercure et on enlève la rondelle. Il convient de ne pas porter la main au tube pour ne pas l'échauffer; on le tiendra avec une pince ou une main de bois M.

Aussitôt qu'un tube est porté sur le mercure, le métal est promptement attaqué; néanmoins il faut un temps assez long pour que l'action soit complète. On la réduit à quelques minutes en transvasant le gaz dans un tube plus grand et agitant rapidement. On reconnaît qu'elle est terminée à la décoloration du gaz, et surtout à son inaction sur le mercure, lorsqu'il est remis dans le tube où il était primitivement, et qu'on a eu soin de débarrasser de la pellicule de mercure qui y était restée adhérente. Le résidu gazeux a tous les caractères du gaz nitreux; il est absorbé complétement par une dissolution concentrée de chlorure de fer.

La poudre due à l'altération du mercure paraît n'être qu'un mélange de chlorure et de métal. En la chauffant

fortement dans un tube, je n'ai pu reconnaître la présence d'aucune vapeur nitreuse. M. Baudrimont avait fait la même observation.

Les premières portions de gaz qui ont été analysées m'ont donné 50; 51,4 de gaz nitreux pour 100 du gaz employé; mais, avec les suivantes, j'ai obtenu 65,7; 71,7 de gaz nitreux.

Dans une seconde série d'expériences, avec un autre liquide j'ai obtenu 41,0; 60,2; 75,0 de gaz nitreux.

Ces résultats confirment donc que le liquide chloronitrique est un mélange, ainsi que l'avait déjà fait reconnaître son analyse au moyen du nitrate d'argent. E. Davy et Baudrimont disent, il est vrai, que sa vapeur donne la moitié de son volume de gaz nitreux; mais le résultat de E. Davy ne mérite aucune confiance, parce qu'il n'a pas séparé de la vapeur le chlore qui l'accompagne toujours. Quant à Baudrimont, il paraît s'être borné à un très-petit nombre d'expériences et n'avoir analysé que la première portion de vapeur fournie par le liquide.

Après avoir analysé la vapeur par le mercure, dans la dernière série d'expériences, on a pris la densité de la dernière portion qui s'est produite. On s'est servi, pour cet objet, d'un flacon très-léger, fermé à l'émeri, de la capacité de $0^{lit},620$, et on l'a rempli de vapeur comme l'indique la *fig.* 4.

Le bouchon B était légèrement suiffé sur une zone *z* de 2 à 3 millimètres, et fermait alors hermétiquement le flacon, sans qu'il y eût crainte d'altération du suif par la vapeur, puisqu'elle ne pouvait y arriver que par un canal annulaire assez long et infiniment étroit. La densité de la vapeur a ainsi été trouvée de 2,209.

Si la vapeur eût été formée de volumes égaux de chlore et de gaz nitreux, sans condensation, la densité calculée aurait été seulement de 1,7402. Nous reviendrons plus tard sur ce résultat, et nous nous hâtons de faire connaître

l'existence d'un autre composé de chlore et de gaz nitreux qui se produit au moment du mélange des deux gaz.

J'ai fait arriver dans un même flacon, des courants de chlore et de gaz nitreux, qui ont ensuite été dirigés dans une ampoule plongée dans le mélange frigorifique de glace et de sel. La combinaison était rendue manifeste dans le flacon, par une couleur jaune orangé brillante, et dans l'ampoule par un produit liquide d'un rouge-brun foncé, ressemblant parfaitement à celui de l'eau régale par sa grande volatilité, par la manière dont il se comporte avec l'eau, et, en quelque sorte, par sa composition même, ainsi qu'on le verra plus tard. Mais, avant d'aller plus loin, il ne sera pas inutile de décrire la préparation du gaz nitreux qui a servi à le produire. J'ai eu recours à la réaction d'un mélange de chlorure de fer et d'acide muriatique sur le nitre, qui, d'après l'observation de M. Pelouze, donne ce gaz parfaitement pur.

Un flacon ou un ballon est rempli aux trois quarts environ d'un mélange de 1 volume d'acide muriatique et de 2 de chlorure de fer obtenu avec volumes égaux du même acide et d'eau. Le mélange est chauffé dans un bain d'eau dans les environs du point d'ébullition. La *fig.* 5 indique la disposition de l'appareil :

B, ballon contenant le chlorure de fer et l'acide hydrochlorique.

T, tube de 5 à 6 millimètres de diamètre; il est destiné à introduire dans le matras des cristaux de nitre; mais j'ai trouvé plus commode de pulvériser le nitre, d'en faire une pâte très-épaisse avec de l'eau, puis de la mouler en petits cylindres *c*, qui prennent une consistance suffisante par la dessiccation.

C, vase intermédiaire avec un peu d'eau pour laver le gaz.

D, tube dessiccateur rempli de chlorure de calcium.

E, flacon où se rendent le gaz nitreux par le tube F,

et le chlore par le tube G fourni par un appareil tout à fait semblable. H est le tube abducteur qui conduit les gaz dans une ampoule plongée dans un mélange frigorifique où se fait la condensation du liquide.

La production du gaz nitreux peut être régularisée en ne prenant que des cylindres de nitre de 10 à 15 millimètres de longueur et de 2 à 3 d'épaisseur. Il importe aussi de tenir plongé tout le globe du matras dans l'eau du bain-marie, pour éviter des oscillations de température dans la partie supérieure du globe qui seraient accompagnées de variations de pression suffisantes pour déterminer la rentrée de l'air dans l'appareil. L'acide nitrique peut être substitué au nitre; mais il est plus difficile d'en modérer l'action trop tumultueuse. Revenons maintenant au liquide condensé dans l'ampoule, dont il importe de connaître la nature.

J'ai d'abord cherché à déterminer dans quel rapport le chlore et le gaz nitreux se combinaient entre eux; mais l'opération est délicate, parce qu'on ne peut opérer ni sur l'eau ni sur le mercure.

J'ai pris un flacon A et un tube B, pouvant être réunis en C, où ils sont usés ensemble à l'émeri. Mais pour que la fermeture soit complète, la petite zone ombrée *zz* du tube est enduite d'une légère couche de suif, qui détermine une parfaite application des deux surfaces contiguës quand les deux vases sont réunis. B porte un tube étroit *mn* de 25 à 30 centimètres de longueur, et tiré en pointe à son extrémité *n*, pour être fermé facilement à la flamme d'une petite lampe à l'alcool. Les capacités de chacun des vases étant supposées connues, et leur surface intérieure bien desséchée, il s'agit de les remplir de chaque gaz.

Le flacon A, par exemple, se remplira facilement de chlore au moyen d'un tube très-délié qui descendra jusque vers le fond. Quant au tube B, ouvert par les deux bouts, on

le met en communication par le plus gros avec l'appareil à gaz nitreux ; et quand il en est plein, on saisit le moment où le dégagement est très-faible pour en fermer à la lampe l'extrémité effilée ; puis, sans l'échauffer, on le détache de l'appareil, et on le réunit au flacon A, avec lequel il adhère hermétiquement au moyen de la petite couche de suif *zz* appliquée d'avance. Les deux vases ainsi réunis sont alternativement renversés sens dessus dessous à de certains intervalles de temps pour déterminer le mélange uniforme des deux gaz. Le nouveau produit a une couleur jaune-orangé très-éclatante.

Pour apprécier le rapport de chaque gaz dans la combinaison, il ne reste qu'un moyen d'y parvenir ; c'est, en supposant qu'ils éprouvent une contraction, de rechercher les proportions des deux gaz pour lesquelles, après avoir été constante, elle commence à diminuer, ou réciproquement. Ces proportions correspondantes seront celles cherchées.

Prenons, comme exemple, la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, en supposant que la vapeur formée reste permanente pour permettre d'apprécier la contraction de volume qu'auront éprouvée les deux gaz en se combinant.

Soit 100 un volume d'hydrogène constant ajouté à un volume égal d'oxygène d'abord, mais qui ira successivement en décroissant. La contraction de volume rapportée au volume de l'hydrogène sera trouvée de 50, et ce nombre restera constant jusqu'à la proportion de 100 d'hydrogène pour 50 d'oxygène, passé laquelle la contraction ira en diminuant. Il est évident que cette proportion sera exactement celle des deux gaz pour former de l'eau. En prenant un volume constant 100 d'oxygène, et faisant varier l'hydrogène, on arriverait semblablement au même résultat.

Mais, au lieu de ces divers tâtonnements, deux expériences peuvent donner immédiatement la contraction des

deux gaz et les proportions dans lesquelles ils se combinent, pourvu que l'un des gaz soit alternativement en excès par rapport à l'autre.

Supposons 100 d'hydrogène et 300 d'oxygène; la contraction, rapportée au volume de l'hydrogène qui disparaît complétement, sera de 50.

Prenons, réciproquement, 100 d'oxygène et 300 d'hydrogène. La contraction, rapportée au volume de l'oxygène, qui, à son tour, disparaît aussi entièrement, sera de 100.

Or, maintenant, ces deux contractions, l'une de 50 rapportée à l'hydrogène, et l'autre de 100 rapportée à l'oxygène, exigent absolument que les deux gaz se combinent dans ce rapport inverse; c'est-à-dire de 100 d'oxygène à 200 d'hydrogène.

Ce que nous venons de dire de l'hydrogène et de l'oxygène s'applique exactement à la combinaison du chlore avec le gaz nitreux, et nous pourrons à présent en parler succinctement, sans rien ôter à la clarté.

Reprenons l'appareil formé des deux vases, *fig.* 6, dans lequel les deux gaz ont été mélangés. Il est soutenu par une planchette, et l'extrémité effilée du tube B plonge dans un bain de mercure. On casse alors l'extrémité de la pointe, et le mercure pénètre dans le tube *mn* et s'y arrête à une hauteur *h*. Ce tube doit être étroit, et avoir 2 à 3 millimètres au plus de diamètre, afin que le mercure y soit altéré moins facilement par le composé chloronitreux; mais alors la petitesse de son diamètre exige que l'on ajoute à la colonne *h* de mercure la dépression due à son diamètre. Pour connaître la contraction ou diminution de volume éprouvée par les deux gaz en se combinant, il faut ramener le volume actuel, qui est égal au volume primitif, moins le volume de mercure soulevé, de la pression $P-h$ qu'il supporte, à celle P au moment du mélange des deux gaz. La différence de ces deux volumes donnera la contraction, et on la rapportera ensuite au vo-

lume de celui des deux gaz qui est en défaut par rapport à l'autre.

Eh bien, en opérant ainsi, j'ai trouvé, d'après plusieurs expériences concordant bien entre elles, qu'en supposant le vase au gaz nitreux contenant 300 demi-centimètres cubes, et celui au chlore 100, la contraction rapportée au volume du chlore est de 100 parties; et en intervertissant, c'est-à-dire en introduisant le chlore dans le vase de 300 demi-centimètres cubes, et le gaz nitreux dans celui de 100, la condensation de volume rapportée au volume du gaz nitreux est réduite à 50. Dès lors, le rapport dans lequel le chlore et le gaz nitreux se combinent est celui de 50 à 100 ou de 100 à 200, comme pour l'oxygène et l'hydrogène.

Conséquemment, le nouveau composé peut être représenté par la formule

$$NO^2Cl,$$

correspondant à celle NO^3 de l'acide nitreux, dans laquelle 1 équivalent d'oxygène serait remplacé par 1 équivalent de chlore. D'après cette analogie de composition, nous le désignerons sous le nom d'acide chloronitreux.

Il y aurait donc deux produits formés par le chlore et le gaz nitreux : le produit NO^2Cl^2 au maximum de chlore, que donne l'eau régale dans certaines circonstances, et le produit formé par la réunion immédiate des deux gaz, au minimum de chlore.

Ce dernier produit, obtenu synthétiquement, à l'état gazeux, ne peut être soumis à aucune analyse exacte; mais, comme on obtient, ainsi que nous l'avons déjà dit, un produit liquide en exposant le mélange des deux gaz à une température de 15 à 20 degrés au-dessous de zéro, j'ai cherché à en déterminer la composition.

Dans l'analyse de l'un de ces produits liquides, au moyen du nitrate d'argent, et en procédant comme pour celui

que donne l'eau régale, j'ai obtenu pour 1 équivalent de chlore égal à 4,4375, $0^{éq},7917$ de gaz nitreux.

Avec un autre produit liquide j'ai obtenu $0^{éq},8377$ du gaz nitreux, et enfin, avec un troisième produit, $0^{éq},8247$, au lieu de 1 équivalent égal à 3,750 que j'aurais dû obtenir d'après la formule

$$NO^2Cl.$$

Faudrait-il conclure de ces résultats, qu'au moment de la condensation par le froid de la vapeur chloronitreuse, mélangée avec un excès de l'un ou de l'autre gaz, mais particulièrement avec le chlore, les proportions sont changées? Cela n'est pas invraisemblable, puisque deux corps à l'état gazeux peuvent n'exercer aucune action l'un sur l'autre, tandis que si l'un d'eux se liquéfie, il devient capable de dissoudre l'autre. La vapeur d'eau en offre un exemple à l'égard du chlore, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, etc.

Ayant reconnu que la quantité de gaz nitreux augmentait dans la vapeur chloronitreuse, à mesure que le liquide approchait du terme de sa volatilisation complète, j'ai préparé une nouvelle dose de liquide en combinant du gaz nitreux avec du chlore, et, après en avoir laissé volatiliser environ les trois quarts, j'ai analysé par le mercure les portions suivantes de vapeur.

Une première expérience a laissé :

Pour 100 de vapeur.	83,7 de gaz nitreux pur;
Une seconde........	89,4
Une troisième.......	89,9

Enfin, j'ai préparé du liquide chloronitrique avec du sel marin desséché et de l'acide nitrique concentré, qui ne recouvrait pas le sel entièrement, et j'ai fait l'analyse des premières portions de vapeur et des dernières.

Les premières portions ont donné

47,5; 50,6; 52,6; 61,0 de gaz nitreux.

Ici, j'ai employé la vapeur qui continuait à se produire à d'autres usages, puis j'ai analysé les quatre dernières portions. J'ai obtenu

80,2; 87,2; 91,3; 93,0 de gaz nitreux.

Ces divers résultats prouvent que le liquide préparé avec l'eau régale, comme celui résultant de la combinaison directe du chlore avec le gaz nitreux, sont des mélanges à proportions variables des deux produits NO^2Cl^2 et NO^2Cl, suivant les circonstances. Le premier serait plus volatil que le second; mais la différence est trop petite pour qu'on puisse les séparer exactement. Ces mélanges variables expliquent aussi pourquoi on ne peut obtenir des densités qui soient en harmonie les unes avec les autres, et je n'ai pas été tenté de les multiplier.

Les deux produits NO^2Cl^2 et NO^2Cl me paraissent avoir beaucoup d'analogie avec les acides hyponitrique et nitreux; la composition est analogue et ils se ressemblent encore par une capricieuse mobilité. Quoique je les considère comme des acides qu'on pourrait désigner, le premier NO^2Cl^2 par le nom d'*acide hypochloronitrique*, et le second NO^2Cl par celui d'*acide chloronitreux*, c'est plutôt par analogie que d'après des expériences directes. De même que les acides correspondants de l'azote, ils se décomposent immédiatement au contact de l'eau, et donnent de l'acide muriatique et les produits de l'acide hyponitrique dissous dans l'eau. Quand NO^2Cl domine dans le mélange, sa dissolution est accompagnée d'un dégagement de gaz nitreux qui ne s'achève que quelque temps après. L'ammoniaque gazeuse et la vapeur agissent vivement l'une sur l'autre; mais ces deux corps se décomposent et produisent notamment beaucoup de sel ammoniac et de l'azote.

La vapeur du liquide NO^2Cl^2 fourni par l'eau régale est facilement absorbée par l'acide sulfurique concentré et lui communique une couleur d'un jaune verdâtre; il se

dégage du chlore et du gaz hydrochlorique. L'acide sulfurique saturé de vapeur, et versé en filet dans de l'eau ayant pour atmosphère de l'acide carbonique, donne aussitôt un abondant dégagement de vapeur nitreuse. Avec de l'acide sulfurique contenant $1^{éq},5$ d'eau et qui n'en conserve pas moins la propriété d'absorber la vapeur nitreuse, il se dégage alors du gaz muriatique sensiblement pur, au point de faire craindre l'absorption, et l'acide sulfurique devient très-nitreux.

De semblables résultats sont obtenus avec la vapeur du liquide préparé avec le gaz nitreux et le chlore, et se rapprochant de la formule

$$NO^2Cl.$$

Il résulte évidemment de ces expériences que c'est par le double concours de l'acide sulfurique et de l'eau que les vapeurs *chloronitrées* sont décomposées; de là, production de gaz muriatique qui se dégage, et de vapeur nitreuse qui reste en combinaison avec l'acide sulfurique.

L'eau régale faite avec des acides suffisamment concentrés peut donner, suivant les circonstances, un mélange à proportions variées des deux composés NO^2Cl^2 et NO^2Cl; mais, pour simplifier, supposons qu'il ne s'en forme qu'un seul, savoir NO^2Cl^2. Examinons plus particulièrement comment se comporte l'eau régale exposée à des températures différentes.

Nous posons d'abord en fait que l'eau régale faite avec des acides concentrés comme avec des acides très-dilués présente toujours la même réaction, et que, dans tous les cas, il se forme de l'acide chloronitrique NO^2Cl^2. Voyons comment elle se comporte, exposée à l'action de la chaleur, et commençons par celle faite avec des acides concentrés dans la proportion constante de 1 équivalent d'acide nitrique pour 3 d'acide muriatique.

A la température ordinaire même, l'eau régale récemment faite ne tarde pas à se colorer par la vapeur chloro-

nitrique et le chlore qui se sont déjà développés dans son sein. Si elle est renfermée dans un vase portant un tube qui ne plonge que de quelques millimètres dans l'eau, on n'observe aucun dégagement de gaz; il s'établit avec le temps un équilibre entre la tendance de l'eau régale à se décomposer, et la tendance des produits déjà formés (vapeur chloronitrique, chlore et eau) à la reconstituer. C'est ce lien même qui retient le chlore et qui peut faire croire qu'il a la même solubilité dans l'eau régale que la vapeur; car il ne se dégage jamais sans en être accompagné. En un mot, c'est la réaction incessante de tous les corps en présence qui les maintient en équilibre et les empêche de se séparer. Élève-t-on la température; un autre équilibre semblable s'établit; si enfin on la porte à 100 degrés dans le bain-marie, le chlore et la vapeur chloronitrique se dégagent par suite de l'élasticité croissante qu'ils ont reçue, et sont remplacés dans l'eau régale par d'autres produits qui vont se dégager à leur tour. L'eau régale épuisée par le produit gazeux qu'elle a donné ne tarde pas à devenir inactive; mais on la ranime en élevant successivement sa température, et l'on peut, sans inconvénient, la porter jusqu'à celle d'un bain-marie fait avec de l'eau chargée de sel. En chauffant à feu nu, jusqu'à l'ébullition de l'eau régale, le chlore et la vapeur chloronitrique sont mélangés de vapeur aqueuse qui se condense dans la cuve à eau par le refroidissement, et, à la faveur de l'excès de chlore, la vapeur chloronitrique se maintient et n'est absorbée que lentement.

L'expérience est surtout frappante avec de l'eau régale étendue de deux fois son volume d'eau et conséquemment très-faible. A la température ambiante, elle reste incolore; mais, chauffée jusqu'à la faire bouillir, elle devient légèrement citrine, et sa vapeur, après s'être dépouillée de la presque totalité de la vapeur aqueuse mêlée avec elle, en traversant la cuve à eau, remplit très-rapidement les cloches

qu'on lui présente pour la recevoir. Avec le temps, le mélange gazeux est complétement absorbé, et si la même eau a reçu tout le produit, elle représentera une eau régale très-faible qui ne décolorera pas l'indigo ni l'hypermanganate de potasse. Mais si l'on arrête l'absorption du mélange de vapeur chloronitrique et de chlore avant qu'il soit complet, le chlore y sera devenu très-prédominant, et, après l'avoir reçu et absorbé dans un autre vase, on aura deux dissolutions complémentaires l'une de l'autre; d'un côté, une dissolution de chlore qui détruira instantanément l'indigo, et, de l'autre, une dissolution chloronitrique qui, manquant de chlore, sera nitreuse et décolorera l'hypermanganate de potasse.

Ainsi, il me paraît clairement démontré que l'eau régale, concentrée ou très-affaiblie, se décompose, à l'aide surtout de la chaleur, et sans le concours d'aucun corps étranger, en vapeur chloronitreuse, en chlore et en eau. Il s'agit maintenant d'examiner quel est son mode d'action sur les corps.

E. Davy et particulièrement Baudrimont ont considéré le produit chloronitrique comme le principe actif de l'eau régale; mais c'est là une grave erreur. Ce produit est purement accidentel et subordonné aux circonstances particulières dans lesquelles est placée l'eau régale. Mais en présence d'un corps soumis à l'action de l'eau régale, où ne préexiste pas ce produit chloronitrique, il n'est pas permis de supposer qu'il se forme pour se décomposer à l'instant même. Sans doute, il peut être décomposé par bon nombre de corps; mais ce n'est pas là une preuve de son exclusive activité, et nous allons montrer dans le moment, qu'en l'admettant, la dissolution de l'or et d'une foule d'autres métaux dans l'eau régale deviendrait inexplicable.

Ainsi que l'avaient reconnu Bergman et Berthollet, après la découverte de l'acide marin déphlogistiqué par Scheele, l'eau régale est *chlorurante;* elle agit par le chlore

qui peut se former au moyen du concours de plusieurs affinités : mais les autres produits ne sont pas les mêmes avec les différents corps soumis à son action. Prenons pour premier exemple la dissolution de l'or par l'eau régale.

J'ai mis dans un petit matras 13 grammes de feuilles d'or, sans les trop comprimer, pour que l'eau régale ajoutée ne réagît principalement que sur l'or et non sur elle-même, comme dans le cas où elle est seule exposée à l'action de la chaleur. A peine le contact avec l'or a-t-il eu lieu, que quelques vapeurs rutilantes se sont montrées; je les ai attribuées à des parcelles de cuivre mêlées à l'or. L'action a ensuite été lente, et il a fallu chauffer le bain-marie. Il ne s'est pas dégagé de chlore, au moins en apparence; mais la couleur de la vapeur était mêlée de rouge, comme si elle eût contenu un peu de vapeur nitreuse. Le liquide condensé dans l'ampoule ressemblait aux autres liquides nitrochlorés dont il a été question jusqu'à présent. L'analyse par le nitrate d'argent a donné, pour 2 équivalents de chlore, $0^{éq},928$ de gaz nitreux.

L'interprétation la plus simple à donner de cette expérience serait celle-ci : L'action de l'eau régale sur l'or est la même, quant aux produits, que sa réaction intestine. Dans ce dernier cas, le produit gazeux est un mélange de chlore et de vapeur chloronitrique, et, dans le premier, l'or retient le chlore et laisse dégager la vapeur. Cependant on ne peut nier que l'or n'exerce une action de concours qui doit rendre la décomposition de l'eau régale plus facile, sans cependant en changer la nature; mais elle n'est pas nécessaire, puisque les produits qui résultent de cette décomposition, avec ou sans le concours de l'or, sont les mêmes. Il est en outre évident que l'or n'a pas décomposé l'acide chloronitrique, et que si cet acide était le principe essentiel, actif, de l'eau régale, il n'y aurait pas eu de dissolution.

H. Davy ayant prétendu (*Annales de Chimie et de Phy-*

sique, tome I, page 327) qu'un mélange d'acide muriatique et d'acide nitrique saturé de gaz nitreux ne dissolvait pas l'or, j'ai voulu répéter l'expérience avec plus de netteté en me servant d'acide hyponitrique provenant de la décomposition du nitrate de plomb par la chaleur. J'ai préparé en conséquence un mélange de 2 volumes d'acide muriatique contre 1 volume d'acide hyponitrique, avec la précaution de refroidir préalablement chaque acide. Néanmoins, au moment où l'acide hyponitrique tombait en filet dans l'acide muriatique, il se produisait un dégagement abondant de gaz nitreux qui se répandait dans l'air en vapeurs rutilantes. L'acide hyponitrique avait donc éprouvé, de la part de l'acide muriatique, une décomposition analogue à celle qu'il éprouve de la part de l'eau, et conséquemment les conditions qu'on avait cru établir, se sont trouvées altérées.

Le mélange des deux acides opéré, on l'a versé dans un petit matras où avaient été mis d'avance 13 grammes de feuilles d'or. L'action a été des plus vives; les feuilles d'or se sont considérablement affaissées et ont disparu assez promptement, à l'exception d'un peu de poudre qui a persisté plus longtemps. Le mélange frigorifique avait été préparé d'avance, ainsi que l'appareil, et l'on a pu recueillir du liquide : il était même, relativement, en quantité très-notable, et paraissait semblable aux autres; seulement la couleur en était un peu plus foncée.

Il résulte évidemment de cette expérience qu'il n'est pas exact de dire avec H. Davy que l'eau régale faite avec l'acide hyponitrique ne peut pas dissoudre l'or. Le contraire est encore prouvé par l'observation, déjà faite, que la vapeur du liquide fourni par l'eau régale est souvent un mélange de NO^2Cl^2 et de NO^2Cl, et que l'existence de ce dernier produit suppose nécessairement une séparation de chlore qui contracterait union avec l'or s'il s'en trouvait dans l'eau régale. Avec les autres métaux, les produits qui

résultent de leur dissolution dans l'eau régale sont différents selon leurs énergies chimiques.

Ainsi, l'argent, le mercure, le cuivre, traités par l'eau régale, donnent du gaz nitreux.

L'acide arsénieux, le phosphore, le chlorure de fer donnent aussi du gaz nitreux.

Il est à remarquer que la décomposition de l'acide nitrique dans l'eau régale par l'un des corps qui précèdent s'arrête au même terme que lorsqu'il est seul.

L'étain et les métaux qui, comme lui, décomposent l'eau peuvent ne donner aucun produit gazeux, parce que, avec le concours des affinités agissantes, il se forme du sel ammoniac.

Mais pour que cette réunion soit nette et complète, il faut que l'acide muriatique soit en excès par rapport à l'acide nitrique.

Prenons 1 équivalent d'acide nitrique NO^5, HO, et supposons qu'il puisse se former 1 équivalent d'ammoniaque NH^3; il faudra, pour saturer l'oxygène de l'acide nitrique, et fournir l'hydrogène de l'ammoniaque, 8 équivalents d'acide muriatique, et conséquemment 8 équivalents d'étain. Il faudra, de plus, 1 équivalent d'acide muriatique pour saturer l'ammoniaque, ou, en somme, 9 équivalents. Telles sont les proportions limites qu'il faudrait prendre pour obtenir les résultats supposés; mais il n'y aurait aucun inconvénient à augmenter un peu celles des deux acides en conservant leur rapport.

L'expérience ainsi faite n'est pas seulement curieuse; elle est encore susceptible d'applications utiles. Soit en effet de l'étain du commerce, qui contient presque toujours quelques traces d'arsenic; en le traitant par l'eau régale, comme il vient d'être dit, et chauffant un peu pour décider l'action, l'étain se dissout avec rapidité sans dégagement sensible d'hydrogène, et l'arsenic reste en poudre qu'il est facile de recueillir. Il convient que l'étain soit réduit en

lames minces au laminoir, ou en grenailles en le jetant fondu dans l'eau. M. le capitaine d'artillerie Massas a employé ce procédé pour reconnaître l'arsenic dans les étains du commerce.

Le protochlorure d'étain traité par l'eau régale donne du protoxyde d'azote; mais, comme l'action serait trop vive, on la tempère, on la règle, en ajoutant au chlorure de l'acide muriatique et en introduisant successivement dans la dissolution des cristaux ou des cylindres de nitre, comme on l'a fait page 217 pour le chlorure de fer.

Ces exemples suffisent pour démontrer que c'est l'affinité du métal pour le chlore qui détermine, dans la sphère d'activité, le degré de désoxygénation auquel est ramené l'acide nitrique; et, chose assez remarquable, ce degré est le même, à ce qu'il paraît, que celui auquel descend l'acide lorsqu'il exerce seul son action.

Ainsi, l'or qui n'est pas attaqué par l'acide nitrique ne pourrait pas être dissous par l'eau régale s'il ne trouvait à se combiner avec le chlore rendu libre par la réaction intestine de l'eau régale.

L'argent, le mercure, le cuivre, l'acide arsénieux, le phosphore, le chlorure de fer, etc., qui ne donnent avec l'acide nitrique que du gaz nitreux, donnent le même produit avec l'eau régale.

Le chlorure d'étain donne avec les deux mêmes agents du protoxyde d'azote.

Je pourrais citer encore d'autres exemples de cette uniformité de produits obtenus par l'emploi alternatif de l'eau régale et de l'acide nitrique sur un même corps; mais j'avoue n'avoir pas fait assez d'expériences pour donner au rapprochement que j'ai fait la plus grande généralité.

RECHERCHES ÉLECTROPHYSIOLOGIQUES;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

(Traduit du *Philosophical Transactions*, 1847.)

CINQUIÈME MÉMOIRE (1).

PREMIÈRE PARTIE.

Sur la contraction induite.

Dans mon troisième Mémoire sur la contraction induite (*Philosophic. Transact.*, partie 2, février 1846, page 303), après avoir longuement discuté les différentes hypothèses qu'on pouvait faire pour s'expliquer ce phénomène, j'ai dû conclure qu'il fallait le considérer comme étant dû à l'action nerveuse agissant à travers le muscle pendant la contraction; que c'était, en un mot, une espèce d'induction nerveuse. En effet, j'ai rapporté dans le Mémoire cité un grand nombre d'expériences qui prouvent qu'on n'obtient jamais des signes du courant électrique pendant la contraction des muscles. Ainsi, en éveillant des contractions dans une de mes piles à éléments musculaires dont le circuit est fermé avec le galvanomètre, on ne voit jamais s'accroître les signes du contact musculaire.

Enfin, j'ai aussi démontré que la contraction induite se propage à travers une couche de térébenthine qui est assez isolante pour arrêter le passage de tout courant électrique.

J'avais donc raison de déduire de ces phénomènes, que dans les muscles qui se contractaient et qui produisaient ainsi la contraction induite, il n'y avait jamais production de courant électrique, et que, par conséquent, on ne pouvait pas avec cela expliquer la contraction induite.

(1) *Voyez* tome XVIII, page 109; tome XIX, page 52.

Je vais exposer maintenant des nouvelles recherches faites également dans le but de découvrir la nature du phénomène de la contraction induite, qui est à la fois si obscur et si important.

Après avoir vu que des décharges de la bouteille, très-petites, et qu'on ne pourrait jamais rendre sensibles à aucun de nos électroscopes les plus délicats, sont toujours propres à exciter des contractions très-violentes dans les grenouilles, j'ai cru qu'on pouvait rechercher si la cause de la contraction induite n'était pas une décharge analogue à celle de la bouteille, ayant lieu dans le muscle, dans l'acte de la contraction. Si cela eût été, on ne devait pas être surpris que le galvanomètre ne donne aucune indication pendant la contraction musculaire.

J'ai commencé par étudier si, en faisant passer de très-petites décharges de la bouteille à travers des masses musculaires, on avait la contraction dans la grenouille galvanoscopique, qui touchait avec son nerf la surface du muscle traversé par la décharge. En effet, on ne manque jamais de voir la grenouille galvanoscopique se contracter, tout en employant des décharges extrêmement faibles, telles que celles qu'on obtient après avoir déchargé deux ou trois fois une très-petite bouteille avec un arc métallique. Il est inutile de dire que la grenouille galvanoscopique reste isolée dans l'expérience, n'ayant que son nerf couché sur le muscle.

De même, il faut dire qu'on employait, dans ces expériences, des muscles qui étaient réduits à ne plus se contracter pendant la décharge, afin de ne pas avoir de contraction induite.

Il faut donc admettre que, malgré la bonne conductibilité d'une masse musculaire, il y a toujours une partie de la décharge qui se porte à la surface du muscle, et qui traverse ainsi le nerf de la grenouille galvanoscopique.

Ce phénomène est encore plus remarquable, quand on le voit se produire lorsqu'on tient le nerf de la grenouille

galvanoscopique couché sur une surface métallique à travers lequel on fait passer la décharge. On peut voir très-bien le phénomène en faisant passer la décharge à travers une lame d'étain ou d'or sur laquelle le nerf galvanoscopique est étendu. Seulement, dans ce cas, on n'obtient pas, comme avec l'arc musculaire, un si grand nombre de décharges successives qui donnent la contraction; ce qui, du reste, est très-naturel, la décharge de la bouteille étant beaucoup plus parfaite avec l'arc métallique qu'à travers le muscle.

Il restait donc à voir si une très-petite décharge qu'on fait passer à travers une masse musculaire produirait encore la contraction dans la grenouille galvanoscopique, quand même une couche isolante était interposée entre la surface du muscle et le nerf galvanoscopique. Il était naturel de tenter aussi ces expériences avec ces mêmes couches qu'on sait détruire la contraction induite. J'ai donc couvert la masse musculaire avec une couche de térébenthine, et j'ai posé sur cette couche le nerf galvanoscopique.

En faisant passer de très-petites décharges, *la contraction de la grenouille galvanoscopique s'obtient toujours.* J'ai répété bien des fois cette expérience, et je n'ai trouvé de différence que dans le nombre des décharges successives qui donnent la contraction à travers la térébenthine. Ce nombre est, en général, moindre que celui qu'on trouve quand la térébenthine n'y est pas. Ainsi, on obtient avec une toute petite bouteille cinq à six et même dix décharges successives qui donnent la contraction sans térébenthine; et lorsque cette substance a été interposée, ce nombre est de trois ou quatre. Toujours l'épaisseur de la couche isolante était telle, qu'un courant d'une pile de 5 couples ne pouvait pas la traverser.

J'ai doré l'arc musculaire, et sur sa surface j'ai posé le nerf galvanoscopique; en faisant passer les décharges de la petite bouteille, j'avais toujours les contractions dans la grenouille galvanoscopique. Dans ce cas aussi, il faut re-

marquer qu'on n'avait plus de contraction au delà de la seconde ou de la troisième décharge. Enfin, en interposant entre la surface musculaire et le nerf galvanoscopique des lames de mica excessivement minces, j'avais encore les contractions de la grenouille pour deux ou trois décharges successives de la petite bouteille. Je signalerai ici un fait assez notable qui s'est toujours produit dans ces expériences. En faisant passer par la masse musculaire la première décharge, et la plus forte par conséquent, de la bouteille qui est accompagnée d'une étincelle, la contraction de la grenouille galvanoscopique manque presque constamment.

Quelles sont les conséquences qu'on peut tirer de ces expériences, pour décider si la contraction induite peut s'expliquer avec une décharge électrique comme celle de la bouteille qui aurait lieu pendant la contraction du muscle?

Avant d'en venir à ce point, je vais décrire encore quelques expériences sur la contraction induite, dont les résultats pourront nous aider dans l'interprétation de ce phénomène.

On a mis à découvert, sur un gros chien vivant, la moelle épinière dépouillée de ses membranes, le cerveau, le nerf sciatique et les muscles de la cuisse. Des grenouilles galvanoscopiques étaient disposées convenablement sur ces différentes parties, et dans le même temps on irritait l'animal, soit en lui serrant la patte avec une pince, soit en blessant les faisceaux de la moelle. Les muscles de la cuisse se contractaient vivement, et l'animal criait de douleur. En attendant, les seules grenouilles galvanoscopiques posées sur les muscles contractés de la jambe présentaient le phénomène de la contraction induite. Cette expérience a été répétée avec le même résultat sur un lapin. De même, des grenouilles galvanoscopiques étaient disposées sur les viscères de l'abdomen d'un lapin vivant, pendant qu'on faisait passer un courant électrique à travers les nerfs pneumo-

gastriques ou dans le plexus solaire. Jamais les grenouilles galvanoscopiques ne m'ont donné signe de la contraction induite. Si l'on réfléchit maintenant que dans les premières expériences que nous avons rapportées, il y avait certainement dans la moelle épinière, dans le cerveau, dans le nerf sciatique, pendant que l'animal criait et que ce muscle se contractait, un courant, de la force quelconque qu'on appelle nerveuse, on est forcé de conclure *que le phénomène de la contraction induite appartient exclusivement au muscle en contraction.*

Quant à savoir si l'on peut s'expliquer la contraction induite avec une décharge électrique qui se produirait dans la contraction du muscle, nous devons avouer franchement que les expériences que nous avons rapportées dans le commencement de ce Mémoire, qui sont, du reste, les seules qu'on pouvait tenter dans l'état actuel de la science pour décider cette question, ne suffisent pas pour nous donner une réponse complétement satisfaisante. En admettant qu'une décharge électrique analogue à une très-petite décharge de la bouteille aurait effectivement lieu pendant la contraction du muscle, nous n'aurions d'autre moyen pour le connaître que celui même de la contraction induite dont nous voulons découvrir l'origine. En effet, il n'y a aucun de nos instruments électroscopiques qui puisse nous montrer l'existence d'une décharge électrique telle que celle donnée par une très-petite bouteille déchargée avant pour trois ou quatre fois de suite avec un arc métallique.

La seule grenouille galvanoscopique peut nous montrer l'existence de telles décharges. Quant à l'influence de la couche de térébenthine sur les deux phénomènes que nous étudions, contraction induite et décharge à travers un muscle qui agit aussi sur la grenouille galvanoscopique, nous avons vu qu'il n'existait pas de différence pour les deux cas. Cette différence existe en interposant entre le muscle et le nerf galvanoscopique, ou la lame d'or, ou celle

de mica : ces lames empêchent la contraction induite, sans détruire l'effet de la décharge de la bouteille. Je me garderai bien de conclure de cela que les deux phénomènes ne peuvent pas avoir la même origine. Nous ne connaissons pas exactement combien la décharge de la bouteille peut être petite sans cesser d'éveiller la contraction dans la grenouille galvanoscopique; et nous avons vu que, dans les cas dans lesquels la lame du mica ou d'or était interposée, le nombre des décharges successives de la bouteille qui agissaient sur la grenouille galvanoscopique était toujours moindre que celui qu'on obtenait dans l'interposition de ces lames.

Attendons donc encore avant d'établir que la contraction induite n'est pas due à une décharge électrique qui se produirait dans la contraction du muscle; et dans l'impossibilité où nous sommes de répondre à cette question par des expériences directes, laissons-nous conduire par les analogies les plus fondées possibles. Nous parcourrons ce champ dans un résumé général que j'espère être bientôt à même de faire de tous mes travaux d'électrophysiologie.

SECONDE PARTIE.

Sur les phénomènes développés par le passage du courant dans les nerfs d'un animal vivant ou récemment tué, suivant sa direction.

Dans mon quatrième Mémoire j'ai longuement insisté pour démontrer, à l'aide de l'expérience, que le courant électrique transmis par un nerf modifie son excitabilité d'une manière très-différente suivant sa direction; ainsi le courant direct détruit rapidement cette excitabilité, tandis que l'inverse l'augmente. En partant de ce fait, j'espère avoir donné une théorie satisfaisante des principaux phénomènes électrophysiologiques.

Parmi les différentes expériences décrites à ce propos,

j'ai dit un mot sur une très-singulière, et que je viens d'étudier avec le plus grand soin possible. La grenouille, préparée de la manière ordinaire et coupée au bassin, est mise à califourchon entre deux verres dans lesquels plongent les extrémités d'une pile de 15 ou 20 éléments à la Faraday. Il est clair qu'il y a un membre avec son nerf parcouru par le courant direct, et l'autre par le courant inverse. Je crois inutile de décrire ici comment les phénomènes se passent pendant 20 ou 25 minutes.

D'abord les deux membres se contractent, soit en ouvrant, soit en fermant le circuit. Ensuite, on observe la contraction du membre parcouru par le courant direct quand on ferme le circuit, et quand on l'ouvre, c'est l'autre membre qui se contracte. Enfin, une seule contraction persiste, c'est celle du membre *inverse* quand le courant cesse. Alors, en tenant le circuit fermé pendant quelques minutes, on ne manque jamais d'observer que le membre inverse qui se contracte en ouvrant est pris d'une contraction permanente et décidément tétanique. Quiconque suit avec intérêt l'étude des phénomènes électrophysiologiques doit être saisi de toute l'importance de celui-ci, qui établit une liaison intime entre la force nerveuse et l'action du courant électrique suivant sa direction.

J'ai donc mis tous les soins pour bien étudier ce phénomène, et si je n'ai pas pu mettre cette liaison dans toute son évidence et l'exprimer de la manière simple qui forme le caractère d'une loi physique, j'ose espérer qu'on voudra, en partie, attribuer cela à l'obscurité du sujet, et me savoir quelque gré des efforts que j'ai faits dans cette voie.

Il est très-rare de trouver une grenouille qui ne présente pas les phénomènes que nous avons décrits, et surtout, cela ne manque jamais sur les grenouilles conservées plusieurs jours en hiver sans nourriture. Dans ce cas, elles paraissent plus disposées à devenir tétaniques, et, en effet, presque toutes le deviennent, quand on les prépare en leur

coupant la moelle épinière, et cela pendant quelques secondes. Le phénomène se présente en général après 25 ou 30 minutes du passage du courant. La contraction tétanique dure très-longtemps, et il n'est pas rare de l'observer pendant 2 minutes; il arrive souvent que quand la contraction tétanique a cessé, le membre éprouve encore, de temps en temps, des contractions. Ces phénomènes s'obtiennent également, en laissant passer le courant sur les seuls nerfs, sans traverser les muscles. De même, on l'obtient sur la grenouille vivante; seulement, dans ce cas, la contraction tétanique dure beaucoup moins de temps. Jamais le phénomène ne s'obtient quand le courant agit seulement sur le muscle, ce qu'on peut faire en disposant la grenouille comme à l'ordinaire, sans l'avoir coupée au bassin : au contraire, on l'obtient également après avoir détruit la moelle épinière.

Il n'est pas nécessaire, pour que le phénomène se produise, que les muscles se soient contractés au commencement du passage du courant, ce qui peut se voir facilement en fermant le circuit à l'aide d'un arc métallique terminé par du papier qui emploie quelque temps pour s'imbiber d'eau. Si au lieu de faire cesser le courant en enlevant un des réophores de la pile, on introduit entre les deux verres un arc métallique, la contraction tétanique se voit également. Mais, si cet arc est terminé avec du papier de manière à faire cesser lentement, pour la grenouille, le passage du courant, alors, au lieu d'une contraction tétanique, on a une suite de contractions qui se succèdent à de petits intervalles de temps.

De quelque manière qu'on fasse cesser le courant pour les nerfs du membre inverse, la contraction tétanique se manifeste. Il suffit, pour cela, de mouiller le nerf avec une grosse goutte d'eau, et de le replier sur lui-même pour qu'il se produise; tandis que cela n'arrive pas si l'on fait cesser le courant pour le muscle. On obtient cela facile-

ment, en portant le réophore de la pile, le circuit étant toujours fermé, en contact du point de la cuisse où les nerfs y pénètrent.

Voici encore une expérience qui prouvera encore mieux le rôle du nerf dans ce phénomène. Si, pendant que le circuit est fermé, et qu'on s'est assuré d'avance que la contraction tétanique peut s'obtenir en ouvrant le circuit, on coupe rapidement le nerf justement au point où il entre dans le muscle, le membre se contracte sans rester tétanisé; mais si au lieu de cela le nerf est coupé plus haut, près de sa sortie de la moelle épinière, on a la contraction tétanique prolongée pour longtemps, comme à l'ordinaire.

Disons enfin les circonstances qui modifient ou détruisent ces phénomènes. Toutes les grenouilles qui sont tuées après avoir été soumises à de fortes doses de morphine, de façon à présenter toutes les phénomènes des grenouilles narcotisées, ne donnent jamais de contractions tétaniques. Il en arrive autant sur des grenouilles qu'on a obligé pendant longtemps à soutenir de forts poids avec leurs jambes.

La circonstance qui fait cesser brusquement la contraction tétanique, c'est le passage du courant inverse, c'est-à-dire du même courant par le passage duquel le phénomène se produit. En général, deux ou trois secondes après que le circuit est de nouveau fermé, le membre est retombé à sa position naturelle. Si, au lieu de cela, le courant cesse seulement de passer, il faut, en général, trois minutes pour que cela arrive; et c'est à peu près la même chose si l'on fait passer le courant direct. Il faut, pour obtenir ces phénomènes très-nettement, ne pas renverser plusieurs fois de suite la direction du courant sur le même nerf.

J'ai voulu essayer si l'espèce de contraction tétanique ou plutôt de rigidité cadavérique dont un muscle est pris après une décharge de la bouteille, était détruite par le passage du courant dans un nerf soit direct, soit inverse. Il n'en est

rien ; mais il faut ajouter que, quand cela est arrivé, il n'y a plus de contraction par le passage du courant.

Disons enfin qu'en agissant avec le courant électrique sur les nerfs des animaux à sang chaud et vivants, tels que des lapins et des chiens, on voit très-distinctement se produire, par l'action du courant inverse, un phénomène analogue à celui que nous avons étudié sur la grenouille.

Seulement, dans ces animaux, la contraction tétanique dure moins longtemps, surtout si la vitalité de l'animal est très-grande; ce qui, du reste, se vérifie sur la grenouille.

Comment se produit cette action tétanique? Il est facile de se convaincre, si l'on pouvait en douter, qu'il n'y a pas d'électricité qui se rend latente ou dans les nerfs, ou dans les muscles pendant le passage du courant inverse; j'en ai bien inutilement cherché des signes au condensateur. De même, il n'y a pas, après que le circuit est ouvert, de courant électrique qui circule; je m'en suis aussi bien assuré avec le galvanomètre, et en m'aidant d'une pile de grenouilles tétanisées.

Le phénomène que nous avons si longuement étudié appartient décidément au nerf, et tire son origine de cette relation, qui nous est encore inconnue, existant entre la force nerveuse et l'action du courant électrique suivant sa direction.

Nous avons bien prouvé, dans notre quatrième série de recherches électrophysiologiques, que le passage du courant direct détruit l'excitabilité du nerf, et que cela n'a pas lieu pour le courant inverse qui agit d'une manière opposée. Le courant direct agit en excitant une contraction quand il commence, que nous savons être plus forte que celle produite dans le même cas par un courant inverse. On peut comparer un membre parcouru par le courant direct à un membre qui se fatigue par des efforts répétés. Le courant inverse agirait d'une manière contraire, et

pendant son passage, la force nerveuse pourrait s'accumuler dans le nerf.

Je préfère pourtant supprimer des considérations telles que celles que je viens de faire, à cause du vague et de l'incertitude qu'elles laissent dans tout esprit positif.

A la fin de mes recherches électrophysiologiques, je crois utile pourtant d'essayer d'embrasser avec des vues générales les phénomènes de la contraction musculaire, de la production d'électricité dans les poissons, et de la relation entre le courant électrique et la force nerveuse.

J'aime à rappeler ici les faits que nous avons découverts (M. Longet et moi) : en agissant avec le courant sur les nerfs moteurs, nous avons trouvé que l'action du courant électrique agit sur ces nerfs d'une manière tout à fait opposée à celle qui a lieu sur les nerfs mixtes.

Le courant direct qui agit sur les nerfs moteurs détermine la contraction dans la seconde période d'excitabilité quand il cesse, et le courant inverse la produit quand il commence. Il est naturel de croire que le phénomène de la contraction tétanique se produirait en agissant sur les nerfs moteurs par la cessation du courant direct. A ce propos, je dois décrire un phénomène que j'ai découvert récemment, et qui me paraît digne de quelque intérêt.

A l'aide d'une roue à dents métalliques et isolantes, analogue à celle de M. Masson, j'ai fait passer le courant dans une grenouille préparée de la manière déjà décrite, c'est-à-dire à califourchon entre deux verres. Je donne ainsi 500 à 600 passages de courant en dix ou quinze secondes à ma grenouille. Alors, en essayant d'interrompre et de rétablir le circuit, on est frappé du phénomène suivant : on voit le membre inverse se contracter quand le circuit est fermé, et le membre direct se contracter quand le circuit est ouvert. En laissant le circuit fermé pour quelques minutes, on voit apparaître les phénomènes ordinaires qui sont opposés aux précédents, c'est-à-dire se contracter le

membre direct quand le circuit est fermé, et l'inverse quand il est ouvert. Si l'on cherche à reproduire ces phénomènes sur les mêmes grenouilles, on réussit très-difficilement à cause du grand affaiblissement produit par les nombreuses contractions.

Voilà encore un fait qui fixe une nouvelle relation entre la force nerveuse et le passage du courant électrique suivant sa direction. Je reprendrai tout cela dans les vues générales que j'ai annoncées.

SUR LA RELATION ENTRE L'INTENSITÉ DU COURANT ÉLECTRIQUE ET CELLE DE L'EFFET PHYSIOLOGIQUE CORRESPONDANT ;

Par M. Ch. MATTEUCCI.

SEPTIÈME ET DERNIÈRE SÉRIE.

J'achève la série de mes recherches électrophysiologiques, en exposant dans ce Mémoire celles qui m'ont occupé bien des fois, et sur lesquelles j'ai de nouveau insisté récemment; recherches relatives au point le plus élevé, je dirai même le plus physique de toute l'électrophysiologie.

Nous admettons comme bien démontré par l'expérience que l'action électromagnétique, de même que l'action électrochimique, nous donnent la mesure du courant électrique; en d'autres termes, que des quantités différentes d'électricité produisent des effets chimiques et magnétiques qui sont proportionnels à ces quantités. Quelle est donc la relation de ce genre entre la quantité d'électricité et la contraction excitée par cette quantité d'électricité transmise dans un nerf d'un animal vivant ou tué le plus récemment possible? Dans un premier Mémoire publié il y a trois ans dans les *Annales de Chimie et de Physique*, et dans une communication que j'ai eu l'honneur de faire à l'Associa-

tion Britannique de York, j'avais décrit mes premières expériences sur ce sujet; toutefois, j'ai toujours désiré être à même de renouveler ces recherches avec des appareils beaucoup plus parfaits que je n'en avais eu d'abord.

Tous les appareils que j'ai employés ont été exécutés avec beaucoup de talent par M. Breguet. Le principal parmi ces appareils, *Pl. III, fig.* 1, a été déjà décrit dans ma quatrième série; je donnerai dans la suite de ce Mémoire la description des autres appareils.

Voici la disposition générale de l'expérience : Une grenouille préparée rapidement est réduite à moitié, c'est-à-dire à une jambe avec sa cuisse, son nerf lombaire et un morceau de moelle épinière. Un courant électrique ou une décharge de la bouteille de Leyde passe par une certaine longueur de ce nerf. L'effet électrophysiologique est la contraction du membre qui, dans un certain temps, s'élève à une certaine hauteur. Maintenant, qu'on fasse passer une quantité d'électricité, moitié, un tiers, un quart, etc., et qu'on mesure l'effet électrophysiologique correspondant, c'est-à-dire à quelle hauteur et pendant combien de temps le membre est élevé.

On voit qu'il n'est pas difficile de poser le sujet de la recherche; mais la difficulté pratique est très-grande. Je crois inutile d'exposer en quoi cette difficulté consiste; il est trop facile de le reconnaître. J'ai dû, par conséquent, borner mes études à découvrir la relation entre les effets électrophysiologiques et les quantités d'électricité qui les produisent, trouvant presque impossible de parvenir à des mesures approximatives de ces mêmes effets *absolus*.

En faisant passer dans le nerf de la grenouille disposée dans l'appareil décrit dans la quatrième série, *fig.* 1, un courant électrique de différentes piles, et en notant les mouvements de l'index dans les différents cas, on voit que le membre est élevé à la même hauteur par des courants bien différents. Ainsi, j'ai trouvé que le courant d'une pile de

6 couples de Grove, celui de 6 piles à la Faraday, avec un fort électro-aimant dans le circuit, enfin celui d'un seul couple à la Wheatstone, me donnent le même nombre de degrés pour le mouvement de l'index de mon appareil.

Il est facile de voir par là que tous ces courants sont trop forts pour les effets qu'on veut comparer entre eux : ce serait exactement la même chose que si l'on prétendait mesurer différents courants avec un galvanomètre dont l'aiguille serait poussée à 90 degrés par le plus faible. Il fallait donc trouver le courant le plus faible, qui produisait la contraction moyenne la plus grande possible. Voici comment j'ai réussi à cela. J'emploie un petit couple à force constante, à la Wheatstone, dans le circuit duquel j'introduis un cylindre d'eau distillée. Cette eau est contenue dans un tube de verre de 1 centimètre de diamètre, plié en U, et long de $1^{m},50$. En enfonçant plus ou moins les fils métalliques dans ce tube, je fais, à volonté, varier la résistance du circuit. Voici tous les détails de l'expérience : le couple de Wheatstone était exactement comme celui décrit dans le Mémoire de cet habile physicien; le circuit se composait d'un fil de cuivre, couvert de soie, de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, qui servait à fermer le circuit interrompu par le cylindre d'eau distillée.

Les extrémités de ce fil, qui plongeait dans l'eau, étaient en platine; la longueur du fil de cuivre était en tout de 3 mètres. Le circuit était fermé et interrompu, en plongeant rapidement avec la main, un bout de fil dans une capsule remplie de mercure. La pile et mon appareil étaient parfaitement isolés, et le fil de cuivre avec lequel on interrompait et l'on rétablissait le circuit, était verni au point où il était tenu à la main.

La longueur de la couche d'eau distillée à laquelle on trouve le courant que j'appelle *limite* était à peu près de 88 centimètres dans le cas des grenouilles très-vivaces,

rapidement préparées, et pour les premières, 15 ou 20 contractions. Pour que les résultats de ces expériences soient aussi comparables qu'on puisse l'espérer dans ce genre de recherches, il faut que le circuit soit ouvert et interrompu après les mêmes intervalles de temps. Je laisse le circuit fermé le moins de temps possible, et entre une expérience et l'autre, je fais passer 15 à 20 secondes constamment. C'est toujours le courant *direct* qui est employé, et je me crois dispensé d'en dire les raisons.

La différence qui était portée par la couche de 88 centimètres d'eau, et qui me prouvait que j'étais parvenu au courant limite, était très-distincte avec mon appareil; ainsi à une longueur de cette couche de quelques centimètres moindre, j'avais l'indication la plus grande, celle qui était donnée quand il n'y avait pas la couche d'eau dans le circuit. Avec la couche de 88 centimètres, l'indication était de 2 à 4 degrés moindre, et pour une longueur de 70 à 75 centimètres, la diminution était sensible.

Dans le grand nombre d'expériences que j'ai tentées sur ce sujet, j'ai toujours, dans chacune en particulier, cherché la longueur de la couche qui me donnait le courant limite. Je répète que cela m'était très-facile, en rapprochant plus ou moins les fils métalliques dans l'eau. Maintenant, comment faire passer dans le même nerf, tantôt la moitié, le tiers, le quart de l'électricité? Après beaucoup d'essais, je suis revenu à ma première méthode, comme la moins inexacte possible. Quand je veux faire passer la moitié de l'électricité par le nerf, j'interpose un second nerf entre la pince et la cuisse; pour un tiers du courant, j'en ajoute deux, ainsi de suite.

Théoriquement, et eu égard à la grande résistance du circuit, on peut admettre comme vrai que la moitié du courant passe dans chacun des deux nerfs, un tiers dans chacun des trois, et ainsi de suite; mais, eu égard aussi à la mauvaise

conductibilité du nerf, qui est certainement par sa nature (1) et par ses dimensions au moins aussi grande que celle de la couche d'eau, on pouvait s'attendre qu'en augmentant le nombre des nerfs, le courant total aurait dû augmenter, et par là aussi, dans le cas de deux nerfs, en passer un peu plus que la moitié du courant qui passait dans un seul nerf: dans le cas des trois nerfs, encore plus du tiers pour chaque nerf du courant qui passait dans un seul; ainsi de suite. En effet, en introduisant un galvanomètre dans le circuit dans les différents cas, on pouvait juger de l'augmentation produite par les nerfs successivement ajoutés (2).

Afin que ces nerfs fussent semblables en tout le plus possible, on employait toujours des nerfs pris sur des grenouilles préparées dans le même temps que celle mise en expérience. Il faut, en les plaçant l'un à côté de l'autre, ne pas les faire toucher ensemble : j'ai constamment observé que, quand cela avait lieu, et que le nerf de la grenouille de l'appareil était enveloppé par les autres nerfs ajoutés, il n'y avait plus de signes de contraction en faisant passer le courant, ce qui arrivait tout de suite en laissant le même nombre de nerfs, mais séparés l'un de l'autre. Je regarde ce résultat comme une nouvelle preuve de ce que la cause de la contraction par le courant électrique est la décharge qui a lieu au commencement et à la fin du circuit.

Voici comment les phénomènes se passent généralement dans ces expériences : Si l'on commence à ajouter le se-

---

(1) Un fil de chanvre imbibé d'eau et un filament nerveux, à peu près et autant que possible de mêmes dimensions, présentent des résistances qui sont dans le rapport suivant : 12 pour le fil humide, et 15 pour le nerf. Il faut que le nerf soit bien frais pour présenter cette résistance; elle augmente rapidement à mesure qu'il se dessèche. Cette résistance est moindre si, au lieu de toucher le nerf avec les extrémités métalliques, on touche des parties musculaires en contact avec le nerf.

(2) En faisant ces expériences, j'ai trouvé que si la couche d'eau était plus résistante que le nerf, on n'avait pas d'augmentation *sensible* dans le courant en mettant deux, trois ou quatre nerfs dans le circuit au lieu d'un.

cond, le troisième, etc., nerf quand le courant est encore suffisamment loin de la limite, alors on voit constamment qu'avec deux, trois et même quatre nerfs, la contraction reste la même, ou à peu près, comme quand il n'y avait que le seul nerf de la grenouille de l'appareil. Au contraire, quand ces expériences se faisaient lorsque le courant était moindre que le courant limite, le second nerf ajouté, il n'y avait plus de contraction mesurable.

C'est en partant du courant limite, qu'il faut, je répète, déterminer dans chaque cas en faisant les expériences avec toutes les précautions décrites, et en attendant toujours que les contractions naturelles de la grenouille aient cessé, qu'on parvient à des résultats numériques suffisamment comparables entre eux.

Avant de donner ces nombres, il faut que je parle d'une autre recherche que j'ai dû faire pour rendre ces résultats aussi vrais que possible. C'était celle de la durée de ces contractions petites ou grandes, quelles qu'elles fussent. J'ai fait cela avec l'appareil *Pl. III, fig.* 2, et que je crois analogue, quant au principe, à celui sur lequel sont fondés les appareils que MM. Wheatstone et Breguet ont inventés pour mesurer la vitesse des projectiles. C'est un électro-aimant dont l'ancre est mobile, et qui, dans ses mouvements, vient à pousser contre le bouton d'un chronomètre. Le petit poids que la grenouille soulève dans la contraction est construit de manière à fermer ou à interrompre le circuit de l'électro-aimant. Quand la contraction a lieu, le circuit est interrompu, et il est rétabli l'instant d'après, quand la contraction cesse. Alors, il s'ouvre de nouveau; ainsi de suite. On voit par là qu'on peut ainsi lire sur le chronomètre l'intervalle de temps écoulé entre deux contractions qui se succèdent sans aucune perte de temps entre elles. J'ai trouvé ainsi que cet intervalle est constant pour les premières 10 ou 15 secondes, dans lesquelles il est de 0″,25; après, il devient plus long, et il reste de 0″,33 pour

10 ou 15 secondes encore, et de suite il devient de 0″,41, 0″,58, etc.

En faisant varier la longueur de la couche d'eau dans les différentes expériences et avec la grenouille encore très-vivace, j'avais des contractions différentes à mon appareil de 6 à 10 degrés jusqu'à 28 ou 32 degrés. La durée de l'intervalle entre deux contractions a été sensiblement la même (0″,30 à 0″,33), etc.

Enfin, il fallait tâcher de mesurer la durée des deux actes différents qui se produisent dans le membre de la grenouille dans l'intervalle qui sépare deux contractions; en effet, le membre est élevé et se contracte, et puis il cesse d'être contracté et retombe.

J'ai employé pour cela la même méthode que le célèbre Watt, je crois, a employée le premier pour déterminer la vitesse des pistons et des machines. Une pointe très-légère était fixée à la petite tige attachée à la gauche de la grenouille, et contre cette pointe, pendant la contraction, je faisais toucher un disque enfumé qui tournait rapidement d'un mouvement uniforme.

La trace que la pointe fait dans son élévation peut indiquer le temps de la durée de cette élévation quand on connaît le temps d'une révolution du disque. Mon disque faisait 48 tours par seconde.

J'ai trouvé, par un grand nombre d'expériences, que la durée de la contraction véritable était beaucoup plus petite que celle de la descente ou du retour du membre, et que la différence devenait d'autant plus grande que le muscle était plus fatigué.

Je puis estimer la durée de la véritable contraction dans mes expériences à moins de $\frac{1}{100}$ de seconde.

Voici, dans un tableau, les résultats d'un assez grand nombre d'expériences : j'ai mis dans la première colonne le nombre de l'expérience, dans la seconde le nombre de filets nerveux qui sont parcourus par le courant, ce qui équivaut à son intensité, et enfin dans la troisième le

nombre qui exprime la contraction en degrés de l'appareil de M. Breguet.

N° de l'expérience.	Nombre des nerfs.	Degrés de la contraction.	
1°	1	26°	26°
	2	14	16
	3	8	6
2°	1	26	0
	2	12	0
3°	1	28	0
	2	14	0
4°	1	24	24
	2	14	16
	3	6	8
5°	1	24	0
	2	14	0
	3	6	0
6°	1	32	28
	2	20	16
7°	1	6	6
	2	3	4
8°	1	20	0
	2	12	0
9°	1	10	0
	2	6	0
10°	1	20	0
	2	10	0
	3	3	0

En examinant avec attention les nombres que je viens de rapporter, et en ayant égard aux considérations exposées plus haut, et surtout à celles qui établissent que le courant total augmente sensiblement avec le nombre des nerfs, il me semble qu'il faut conclure de ces expériences qu'il est démontré, autant qu'on peut le démontrer dans ce genre d'expériences, *que l'effet électrophysiologique est proportionnel à l'intensité du courant électrique*.

ANALYSES DE QUELQUES GRÈS CERAMES ;

PAR M. SALVÉTAT,

Chimiste de la Manufacture nationale de Sèvres.

La fabrication des grès cérames, fins et grossiers, n'a pas été, jusqu'à présent, ramenée, relativement à la composition de la pâte, à des proportions simples et définies. Fréquemment consulté sur la valeur, pour cet usage, de certaines argiles plastiques, j'ai cherché, par l'analyse des quantités de silice et d'alumine renfermées dans les grès, à connaître dans quelles limites ces éléments pouvaient varier, en prenant en considération la nature du vernis dont ces produits céramiques sont recouverts. J'ai choisi pour point de départ les grès les plus connus, ceux dont les bonnes qualités ont assuré la réputation. Cinq avaient reçu une glaçure par des procédés divers, cinq autres étaient à l'état de grès mats.

Tous ces grès ont été pulvérisés, puis traités par l'eau et séchés. L'eau ne leur a rien enlevé. Il était indispensable de leur faire subir cette opération, afin de ne pas considérer comme partie constituante les alcalis qui auraient pu pénétrer mécaniquement la pâte pendant l'opération du salage, et qui n'auraient été qu'interposés.

On a attaqué la poudre fine séchée par l'acide hydrofluorique, et les éléments ont été séparés par les procédés ordinairement employés. La silice a été dosée directement dans une attaque par le carbonate de soude.

Les tableaux qui suivent renferment les résultats ainsi obtenus :

Grès cérames lustrés et glacés.

SUBSTANCES.	VAUXHALL. (1).	HELSINBORG. (2).	FRÉCHEN. (3).	VOISINLIEU. (4).	SAINT-AMAND. (5).
Silice.........	74,00	74,60	64,01	74,30	75,00
Alumine......	22,04	19,00	24,50	19,50	22,10
Oxyde de fer...	2,00	4,25	8,50	3,90	1,00
Chaux.........	0,60	0,62	0,56	0,50	0,25
Magnésie......	0,17	Traces.	0,92	0,80	Traces.
Alcalis........	1,06	1,30	1,42	0,50	0,84
Perte..........	0,13	0,23	0,09	0,50	0,81

(1) Grès de Vauxhall, pâte blanchâtre fine, bien tournée, à surface extérieure poreuse, vernissée au sel marin.
(2) Grès de Helsinborg en Scanie, pâte grisâtre grossière mal tournée, vernissée au sel marin.
(3) Grès de Frechen, pâte brun foncé, fine, bien tournée, vernissée, à couverte terreuse.
(4) Grès de Voisinlieu, fabrication de M. Ziégler, pâte blanchâtre fine bien travaillée, vernissée au sel marin.
(5) Grès de Saint-Amand, pâte commune, à couverte terreuse. Ce grès avait déjà été analysé par M. Berthier; cette analyse confirme la sienne.

Grès cérames mats.

SUBSTANCES.	SAVEIGNIES. (6).	CHINE. (7).	JAPON. (8).	BALTIMORE. (9).	WEDGWOOD. (10).
Silice	65,80	62,00	62,04	67,40	66,49
Alumine	27,64	22,00	20,30	29,00	26,00
Oxyde de fer..	4,25	14,00	15,58	2,00	6,12
Chaux.........	1,12	0,50	1,08	0,60	1,04
Magnésie......	0,64	Traces.	Traces.	0,00	0,15
Alcalis........	0,24	1,00	Traces.	0,60	0,20
Perte..........	0,31	0,50	1,00	0,40	0,00

(6) Grès de Saveignies, pâte brun clair, grossière, très-sonore.
(7) Grès de la Chine, pâte très-fine bien travaillée, fortement colorée en brun-rouge.
(8) Grès du Japon, pâte de même apparence que celle de la Chine.
(9) Grès de Baltimore, pâte blanchâtre très-fine.
(10) Grès de Wedgwood, pâte jaunâtre très-fine, très-sonore, bien tournée.

L'analyse de cette poterie (grès de Wedgwood) faite il

y a quelques années, par M. Buisson, lui avait donné les résultats suivants (1) :

Silice..........	62
Alumine.......	24
Oxyde de fer....	1
Chaux.........	2
Soude.........	8
Perte..........	3

La présence d'une aussi grande quantité de soude dans ce grès comme élément normal me paraît inadmissible; une semblable composition analogue à quelques verres à bouteille aurait certainement fondu, et il est à peine possible de l'admettre comme alcali interposé, en raison de la finesse du grain, et de l'imperméabilité de la pâte des grès du célèbre potier. C'est le doute que je conservais à l'égard de l'exactitude de cette analyse, qui m'a engagé à la répéter, et les résultats auxquels je suis arrivé font disparaître toute incertitude.

Pour vérifier la valeur des données fournies par l'analyse, et constater l'influence de la température sur la fusibilité d'un composé de cette sorte, j'ai soumis à la température des fours de porcelaine de Sèvres des fragments des grès analysés, et, pour la plupart, ils ont subi cette température sans s'altérer.

Cependant les grès n°s 7 et 8 de la Chine et du Japon se sont considérablement ramollis et agglutinés. Le grès n° 3 de Frechen s'est un peu affaissé. L'intensité de la coloration qu'ont prise ces diverses poteries s'est maintenue proportionnelle à la quantité de l'oxyde de fer indiquée dans l'analyse.

Les résultats qui précèdent, obtenus sur des produits venant de localités très-éloignées, mettent en évidence que,

---

(1) *Traité des Arts céramiques*, par M. A. Brongniart, tome II, page 206.

sous le rapport de leur contenance en silice, en n'ayant pas égard à la température nécessaire pour les cuire, les grès cérames peuvent être séparés en deux groupes : l'un siliceux, renfermant les grès à 75 pour 100 d'acide silicique; l'autre, moins siliceux, formé par les grès qui ne contiennent que 62 à 66 pour 100 de cet acide. Le reste des éléments dans les deux groupes se compose d'alumine, d'oxyde de fer, de chaux et d'un peu d'alcali, en proportions variables, mais l'alumine étant toujours l'élément dominant.

La fusibilité du composé, et par conséquent la température à laquelle il convient de porter la poterie pour la cuire sans déformation, dépend des proportious de ce mélange.

La composition chimique de la pâte paraît du reste intimement liée à la nature du vernis dont elle est recouverte. En jetant un coup d'œil sur le deuxième tableau qui contient les grès mats, on voit immédiatement que ces grès se classent *tous* dans le deuxième groupe, tandis que ceux qui composent le premier tableau appartiennent au premier groupe, à une seule exception fournie par le grès de Frechen, recouvert d'une glaçure terreuse. Les grès n°s 1, 2 et 4, qui ont reçu un simple lustre par le procédé du salage, renferment environ 75 pour 100 de silice.

Cet excès de silice, conseillé par la pratique, indiqué par l'expérience seule, a bien certainement pour but de faciliter la décomposition, sous les influences réunies de la vapeur d'eau et d'une température élevée, du chlorure de sodium projeté dans les foyers à la fin de la cuisson.

Ces prévisions ont été pleinement confirmées par l'expérience. J'avais cru devoir faire faire quelques essais, afin d'établir si l'action du sel sur la silice était différente suivant l'état de combinaison de cet acide.

Deux compositions de grès, formées de façon que, cuites, elles représentassent la composition du grès de Voisinlieu, ont été faites, l'une, avec une argile naturelle plastique

offrant la composition désirée, dégraissée par du ciment de la même argile, l'autre, avec une argile plus alumineuse, mais dégraissée par une proportion convenable de sable pur.

Toutes les deux ont été façonnées, puis cuites l'une à côté de l'autre et vernissées. Après la cuisson, elles étaient complétement et également vernies. Un pot de grès de Saveignies, placé à côté des deux qui précèdent, avait à peine pris un lustre léger.

Quoiqu'il soit impossible de décider, à priori, s'il faut attribuer l'identité d'action du sel marin sur les deux composés qui précèdent, soit à ce que les argiles ne sont que des mélanges naturels de sable et de silicates d'alumine, soit à ce que, sous l'influence d'une température élevée, le sable lui-même se combine directement à l'alumine, ou au silicate d'alumine, comme semblent le prouver d'anciennes expériences de M. Berthier, il n'en résulte pas moins pour la pratique ce fait important, que le sel marin, dans les circonstances convenables, est décomposé quel que soit l'état de la silice dans la combinaison, pourvu qu'elle y soit en quantité suffisante; il ne me paraît pas inutile de rappeler ici que MM. Brongniart et Malaguti n'ont pu donner au biscuit de la porcelaine de Sèvres qu'un glacé à peine sensible en soumettant cette substance à l'opération du salage (1).

En résumant, on peut déduire des analyses et essais qui précèdent les propositions suivantes :

1°. Les grès cérames peuvent se diviser, d'une manière générale, en deux groupes, sous le rapport de leur conte-

(1) Toutes les pâtes de service sont composées à Sèvres, de manière à renfermer :

Silice	58,0
Alumine	34,5
Chaux	4,5
Potasse	3,0
	100,0

nance en silice. Ils en renferment une quantité variable entre 0,75 et 0,62.

2°. Les grès mats en contiennent *généralement* moins que les grès vernissés.

3°. La glaçure par le sel marin paraît exiger un excès d'acide silicique; les autres glaçures s'appliquent indistinctement sur toute pâte, quelle que soit sa richesse en silice.

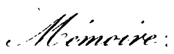
4°. La glaçure appliquée sur le grès augmente à peine la proportion d'alcali renfermée dans la pâte; ces alcalis sont fournis aux grès mats par les argiles qui en renferment *toutes* en quantité variable.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	749,15	+ 2,7		752,58	+ 4,1		755,45	+ 3,8		759,61	+ 0,4		+ 4,4	+ 1,1	Couvert.............	N. N. O.
2	764,20	+ 1,3		765,28	+ 5,5		766,01	+ 4,6		768,10	+ 3,9		+ 5,5	— 0,7	Très-nuageux........	O.
3	770,70	+ 2,2		770,60	+ 6,7		769,58	+ 6,7		769,13	+ 0,6		+ 7,4	+ 1,9	Quelques nuages.....	O. S. O.
4	767,54	+ 0,1		767,31	+ 3,6		766,40	+ 4,3		766,71	+ 8,4		+ 7,2	— 1,5	Voilé................	S.
5	766,42	+ 6,0		766,41	+ 8,3		765,50	+10,0		765,07	+ 8,1		+10,0	+ 3,7	Couvert.............	S.
6	763,29	+ 8,2		762,84	+10,5		762,16	+10,2		762,83	+ 9,1		+10,5	+ 7,3	Couvert.............	O. S. O.
7	761,85	+ 7,8		760,57	+ 8,7		759,46	+ 8,6		756,92	+ 8,1		+ 9,4	+ 7,1	Couvert.............	S. S. O.
8	756,76	+ 8,3		756,96	+ 9,8		755,87	+ 9,8		753,05	+ 7,6		+ 9,8	+ 7,6	Couvert.............	O.
9	742,27	+ 9,3		741,68	+11,4		741,34	+11,5		740,91	+ 8,0		+11,9	+ 6,7	Couvert.............	O. S. O.
10	737,50	+ 5,7		736,37	+ 9,4		733,93	+ 8,6		725,97	+ 8,1		+11,8	+ 5,5	Couvert.............	S. O.
11	733,88	+ 5,4		736,24	+ 5,7		738,95	+ 5,5		745,20	+ 5,4		+ 8,5	+ 4,4	Pluie...............	O.
12	756,03	+ 4,8		757,70	+ 9,0		759,30	+ 8,8		761,29	+ 5,0		+ 9,6	+ 3,0	Couvert.............	O.
13	764,84	+ 2,2		764,54	+ 7,7		763,76	+ 8,9		763,13	+ 5,2		+ 9,2	+ 0,8	Couvert.............	S. S. O
14	760,92	+ 7,0		760,42	+ 9,6		759,00	+ 9,8		756,55	+ 8,8		+ 9,9	+ 5,0	Couvert.............	S.
15	750,32	+ 7,2		748,84	+ 9,2		747,12	+10,7		746,52	+ 7,5		+10,7	+ 7,1	Couvert.............	S.
16	749,32	+ 6,5		750,47	+ 6,9		750,77	+ 7,4		752,90	+ 6,5		+ 7,7	+ 5,7	Couvert.............	O.
17	759,86	+ 4,8		760,64	+ 6,2		761,48	+ 6,2		764,88	+ 4,1		+ 7,0	+ 4,5	Couvert.............	N. fort
18	766,20	+ 2,5		765,66	+ 4,0		765,17	+ 3,4		763,57	+ 2,0		+ 4,4	+ 2,0	Très-nuageux........	N. E. fort.
19	758,50	+ 1,2		756,50	+ 1,8		754,01	+ 1,4		751,94	+ 3,4		+ 3,4	+ 0,5	Pluie fine et neige....	N. E.
20	738,40	+ 2,5		738,20	+ 2,5		741,07	+ 4,5		746,38	+ 4,6		+ 5,6	+ 1,4	Pluie...............	N. N. O.
21	754,34	+ 5,5		754,26	+ 7,0		753,29	+ 7,7		751,20	+ 4,8		+ 7,8	+ 2,1	Nuageux.............	N. N. O.
22	748,03	+ 8,2		746,87	+10,6		745,02	+11,9		741,92	+10,0		+11,9	+ 4,2	Couvert.............	S. O.
23	739,84	+ 9,0		740,16	+ 8,6		741,67	+ 9,2		743,56	+ 8,2		+10,7	+ 6,8	Pluie...............	S. O.
24	746,60	+ 9,1		746,03	+11,7		745,49	+11,9		744,38	+ 9,6		+12,7	+ 6,6	Couvert.............	S. O.
25	740,84	+11,6		739,80	+12,0		740,42	+12,0		739,88	+ 9,0		+12,2	+ 8,8	Couvert.............	S. S. O.
26	734,13	+ 9,2		735,40	+12,5		736,92	+11,6		742,83	+ 8,8		+13,4	+ 8,9	Très-nuageux........	S. O.
27	739,33	+13,7		738,63	+12,0		739,13	+12,8		744,03	+ 9,5		+14,7	+ 8,7	Couvert.............	S. O.
28	746,09	+10,4		745,87	+12,8		745,98	+12,7		748,37	+ 5,5		+13,6	+ 8,2	Nuageux.............	O.
29	750,12	+ 7,2		749,34	+ 9,1		746,22	+ 8,2		740,24	+ 8,2		+ 9,9	+ 4,8	Couvert.............	O.
1	757,97	+ 5,2		758,06	+ 7,8		757,57	+ 7,8		756,83	+ 5,7		+ 8,8	+ 3,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,83	+ 4,4		753,92	+ 6,3		754,06	+ 6,7		755,24	+ 5,3		+ 7,6	+ 3,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,652
3	744,31	+ 9,3		744,04	+10,7		743,79	+10,9		744,27	+ 8,2		+11,8	+ 6,6	... Moy. du 21 au 29	Terr. 4,488
	752,30	+ ,3		752,28	+ 8,2		752,08	+ 8,4		752,38	+ 6,3		+ 9,3	+ 4,6	... Moyenne du mois......	+ 6°,9

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MARS 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	733,58	+ 9,3		734,43	+ 9,3		734,71	+ 7,4		731,79	+ 6,1		+ 9,8	+ 5,4	Très-nuageux..........	O. violent.
2	737,25	+ 6,0		738,98	+ 8,2		740,02	+ 8,5		743,83	+ 4,0		+ 9,0	+ 5,0	Couvert............	N. N. E.
3	749,76	+ 5,7		752,31	+ 6,8		754,17	+ 6,9		757,49	+ 4,3		+ 7,5	+ 3,9	Couvert............	N. E.
4	760,44	+ 5,0		760,38	+ 6,6		759,50	+ 7,3		758,94	+ 3,8		+ 7,6	+ 1,6	Nuageux............	E. N. E.
5	755,77	+ 3,3		754,92	+ 7,4		753,35	+ 5,7		752,46	+ 3,4		+ 7,7	— 0,6	Couvert............	E. N. E.
6	752,92	+ 4,8		753,71	+ 6,0		753,88	+ 5,6		754,54	+ 3,8		+ 6,2	+ 3,8	Couvert............	N. O.
7	753,42	+ 5,8		754,18	+ 8,9		754,81	+ 9,6		759,05	+ 6,2		+ 9,9	+ 2,2	Couvert............	S. O.
8	765,08	+ 2,2		765,31	+ 4,2		765,21	+ 5,0		765,48	+ 3,0		+ 5,0	+ 0,6	Très-nuageux..........	N. E.
9	761,28	+ 5,1		759,12	+ 9,3		757,30	+12,1		755,30	+ 8,8		+12,3	+ 2,8	Couvert............	O.
10	750,33	+ 7,1		749,23	+ 9,2		748,09	+10,8		748,49	+ 6,4		+10,6	+ 6,9	Nuageux............	O. S. O.
11	739,15	+ 8,6		734,80	+ 8,8		733,70	+ 8,8		733,21	+ 4,0		+ 9,0	+ 4,8	Couvert, pluie......	S. O. tr.-fort.
12	730,43	+ 6,2		729,77	+ 9,1		728,95	+ 9,0		731,22	+ 4,1		+ 8,9	+ 3,1	Très-nuageux..........	S. O.
13	737,27	+ 6,2		738,87	+ 6,4		739,57	+ 5,3		742,44	+ 3,0		+ 6,3	+ 2,8	Couvert............	O. N. O.
14	747,76	+ 3,8		748,40	+ 7,9		748,59	+10,1		752,13	+ 5,4		+10,3	+ 1,5	Nuageux............	N. N. O. fort.
15	753,14	+ 6,5		752,12	+ 9,5		750,76	+ 9,7		748,20	+ 6,7		+10,8	+ 2,5	Nuageux............	O. N. O.
16	744,75	+ 7,2		744,40	+ 8,5		744,27	+ 8,5		744,80	+ 4,2		+ 9,9	+ 4,6	Couvert............	O.
17	744,62	+ 7,7		743,94	+ 9,9		743,01	+10,9		743,11	+ 6,2		+11,1	+ 2,5	Quelques éclaircies...	S.
18	742,52	+ 4,9		741,92	+ 6,6		741,08	+ 7,1		739,85	+ 4,9		+ 7,4	+ 2,6	Couvert............	S. E.
19	738,88	+ 6,1		738,77	+ 8,8		738,25	+ 9,7		739,06	+ 4,4		+ 9,7	+ 4,8	Couvert............	S. S. O.
20	737,00	+ 6,6		736,20	+10,4		735,00	+11,3		734,38	+ 7,0		+12,0	+ 3,0	Couvert............	S. O.
21	736,14	+ 8,0		739,81	+ 6,0		742,03	+ 6,7		743,91	+ 5,1		+ 7,4	+ 5,0	Couvert............	O. S. O.
22	748,45	+11,6		750,22	+12,2		752,28	+13,7		754,38	+12,0		+13,9	+ 3,8	Couvert............	S.
23	755,68	+11,8		756,18	+13,8		756,12	+13,6		757,43	+10,9		+14,6	+10,1	Couvert............	S. O fort.
24	759,56	+10,0		759,50	+12,0		759,30	+12,8		760,54	+ 8,4		+12,9	+ 7,6	Couvert............	O.
25	760,11	+ 8,3		759,46	+10,0		758,94	+10,6		758,53	+ 8,8		+10,8	+ 7,8	Couvert............	O. N. O.
26	755,84	+10,0		754,83	+11,4		753,50	+11,2		752,69	+ 8,9		+11,9	+ 7,2	Couvert............	S. S. E.
27	751,28	+11,4		750,68	+13,5		749,90	+13,6		749,52	+10,1		+15,1	+ 6,6	Couvert............	S. O.
28	754,20	+10,2		754,03	+12,7		753,38	+13,4		752,62	+ 9,8		+13,8	+ 7,3	Couvert............	S.
29	755,60	+10,6		754,85	+14,6		754,11	+14,6		754,46	+10,6		+15,3	+ 8,4	Très-nuageux..........	E.
30	753,94	+12,9		753,36	+17,8		753,06	+18,8		754,32	+14,1		+18,5	+ 9,6	Nuageux............	S.
31	756,05	+15,9		755,49	+19,1		755,15	+19,8		756,77	+15,4		+20,6	+12,0	Très-nuageux..........	S. E.
1	751,98	+ 5,4		752,26	+ 7,6		752,10	+ 7,8		752,74	+ 5,0		+ 8,6	+ 3,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	741,55	+ 6,4		740,87	+ 8,6		740,32	+ 9,0		740,84	+ 5,0		+ 9,5	+ 3,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,480
3	753,34	+11,0		753,50	+13,0		753,43	+13,5		754,38	+10,4		+14,1	+ 7,8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,726
	749,10	+ 7,7		749,02	+ 9,8		748,77	+10,2		749,48	+ 6,9		+10,8	+ 4,8	... Moyenne du mois......	+ 7°,8



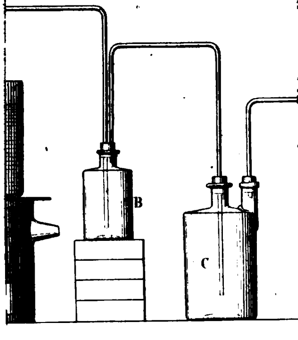
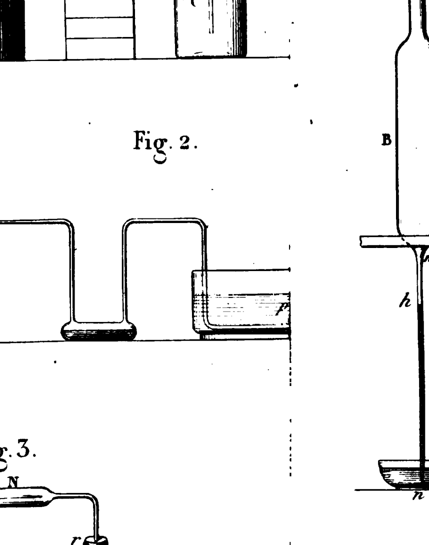


Fig. 2.



g. 3.

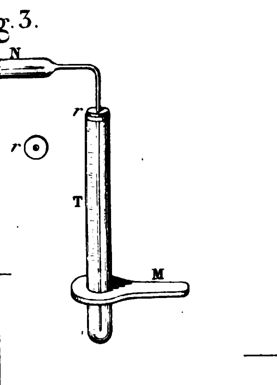
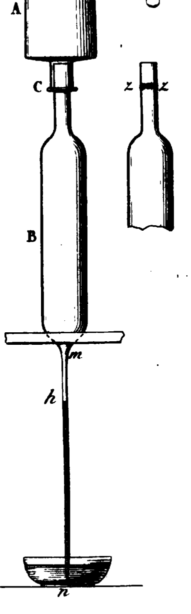
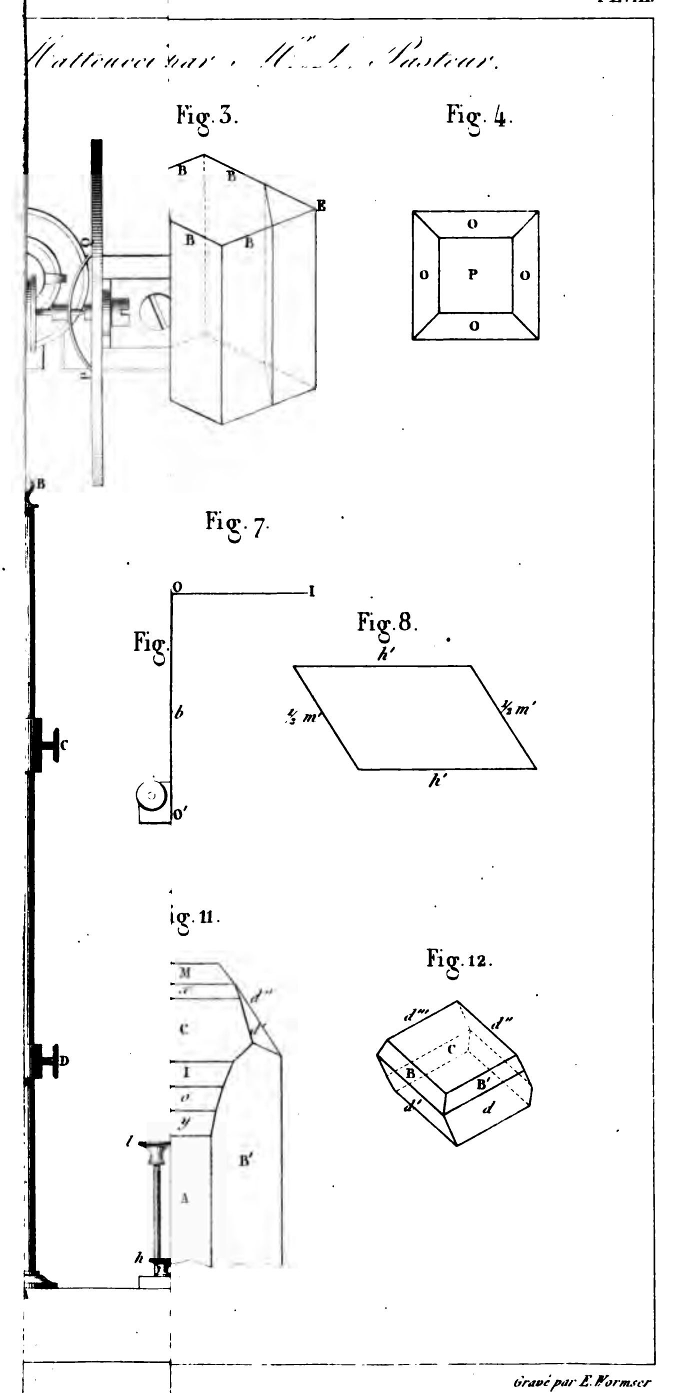


Fig. 6.



Gravé par E. Wormser.



Gravé par E. Wormser

EXPERIENCES

Sur les modifications que les agents mécaniques impriment à la conductibilité des corps homogènes pour la chaleur;

Par M. H. de SENARMONT.

(Présentées à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 15 mai 1848.)

Les lois de la propagation de la lumière, dans les milieux cristallisés, dépendent de leur constitution intérieure, variable autour d'un même point suivant la direction que l'on considère, constante suivant une même direction, quelle que soit la position que ce point occupe dans la masse entière. Dans les milieux homogènes en équilibre moléculaire forcé, dans le verre comprimé ou trempé par exemple, ces lois dépendent non-seulement d'une constitution intérieure, qui peut être quelquefois variable autour d'un même point, suivant la direction que l'on considère, mais surtout de ce que cette constitution est, pour une même direction, essentiellement variable avec la position que ce point occupe dans la masse entière; cette double variation étant liée en même temps aux forces extérieures qui modifient l'homogénéité primitive du milieu, et à la forme de la surface extérieure qui le limite.

J'ai déjà essayé de faire voir que les lois de la propagation calorifique et celles de la propagation lumineuse présentent la plus grande analogie dans les corps cristallisés. Les expériences suivantes ont pour but de montrer que, dans les milieux homogènes, ces propagations sont l'une et l'autre modifiées d'une manière semblable par l'intervention des agents mécaniques extérieurs.

Expériences sur les milieux homogènes comprimés. — J'ai opéré sur des plaques de glace, de flint et de porce-

laine. Toutes étaient carrées, de 25 millimètres en côté, épaisses de 6, 7 et 8 millimètres, travaillées sur leurs surfaces et percées à leur centre. Je serrai ces plaques dans un étau très-fort à mâchoires parallèles, en interposant sur les côtés de minces lames de plomb. On peut ainsi obtenir, sans rupture, une compression très-énergique. Les presses destinées aux expériences d'optique, et dont les mâchoires sont convexes, ne compriment les plaques que dans une direction centrale; celles-ci se brisent alors spontanément, ou à la première impression de la chaleur, avant que le rapprochement moléculaire soit suffisant pour rendre les différences de conductibilité assez évidentes. Malgré toutes les précautions, la chaleur détermine souvent dans la glace et dans le flint des fentes ou même une rupture complète : la porcelaine résiste mieux; mais, à cause de sa blancheur et de son opacité, les courbes dessinées par la cire fondue sont beaucoup moins apparentes.

La lumière polarisée développe des couleurs très-vives dans les plaques carrées, serrées ainsi dans un étau à mâchoires parallèles; et les teintes sont, dans ce cas, bien plus uniformes qu'avec les presses ordinaires à mâchoires convexes. Ces teintes ne se modifient guère que très-près des deux bords libres de la plaque, du trou central et aux angles. Je pouvais ainsi faire naître dans les plaques de glace des couleurs qui m'ont paru le bleu, le vert, le jaune et le rouge de troisième ordre.

On essayait d'abord la plaque dans son état naturel, et l'on s'assurait que les courbes isothermes étaient sensiblement circulaires; on la comprimait ensuite après l'avoir enduite de cire, puis on rodait légèrement la tige d'argent dans le trou central, et l'on faisait l'expérience à la manière ordinaire. On a, toutes les fois qu'on l'a pu, répété au moins deux fois cette expérience avec la même plaque, comprimée en sens opposé.

Les courbes dessinées par la cire fondue se sont montrées

constamment allongées, leur petit axe étant toujours parallèle au sens de la compression. Leur ellipticité paraissait la plupart du temps à peu près régulière, moins cependant que sur les cristaux.

J'ai trouvé d'abord, avec une presse ordinaire destinée aux expériences d'optique, et par des essais répétés dix-neuf fois sur onze plaques différentes, des rapports de diamètres compris :

Pour la porcelaine, entre..	1,007	1,011
Pour la glace, entre......	1,009	1,010

Malgré l'insuffisance évidente de la pression, jamais son effet n'a été masqué par les irrégularités de l'expérience.

Avec l'étau à mâchoires parallèles, et dans vingt-sept expériences différentes, j'ai observé des rapports de diamètres compris :

Pour la porcelaine, entre..	1,031	1,098
Pour la glace, entre......	1,048	1,072
Pour le flint, entre.......	1,058	1,061

L'ellipticité était d'ailleurs évidente avant toute mesure.

Quoique ces observations soient nombreuses et décisives par leur accord constant, j'ai cherché à les confirmer encore par quelques essais sur le quartz.

La lame que j'ai employée était un carré de 25 millimètres, épais de $2^{mm},5$; un de ses côtés et ses deux surfaces étaient parallèles à l'axe de symétrie du cristal. Dans l'état naturel, les courbes isothermes sont, comme on sait, des ellipses allongées parallèlement à cet axe de symétrie; les diamètres principaux sont dans le rapport de 131 à 100 : ce chiffre a été de nouveau vérifié.

Quand la compression était normale à l'axe de symétrie, les ellipses isothermes s'allongeaient sensiblement, et le rapport des diamètres est devenu 1,38. Quand, au contraire, la compression était parallèle à l'axe de symétrie, les ellipses se raccourcissaient, et le rapport est descendu à 1,24.

Les effets de la cause artificielle, qui tantôt venait en aide, tantôt s'opposait au développement des propriétés naturelles de la plaque de quartz, auraient été certainement plus prononcés, si son épaisseur avait permis d'employer une compression plus énergique.

Expériences sur les milieux dilatés. — Il est à peu près impossible de produire une extension assez énergique pour ces expériences, autrement qu'en courbant une plaque de manière à allonger son bord convexe et à raccourcir son bord concave; une surface idéale sans extension ni compression, partageant alors la lame à peu près par le milieu de son épaisseur. Mais le verre, soumis ainsi à des forces opposées, est devenu très-fragile; de plus, le trou conique percé dans la moitié dilatée pour recevoir la tige d'argent est nécessairement très-rapprochée du bord convexe, parce que la lame ne peut avoir une très-grande épaisseur. A cause de ces difficultés, et peut-être aussi à cause de l'irrégularité des tensions intérieures, les courbes dessinées par la cire fondue étaient-elles mêmes peu régulières, quoique évidemment allongées dans le sens de la dilatation. Ces résultats isolés seraient déjà concluants, quoique moins nets que les premiers; mais ils le deviennent surtout comme contre-partie évidente de ceux qu'on obtient très-facilement par la compression.

Expériences sur le verre trempé. — La trempe développe dans le verre des tensions intérieures condensantes ou dilatantes, et quand cette trempe s'obtient au moyen d'une application convenable de plaques métalliques froides, on est, jusqu'à un certain point, maître des effets que l'on veut produire. Il n'est pas difficile, par exemple, de déterminer à volonté, dans une lame rectangulaire, une plage centrale, condensée ou dilatée, entre deux plages latérales dilatées ou condensées. La lumière polarisée permet d'ailleurs de contrôler le résultat obtenu.

J'ai fait quelques expériences sur des lames de verre pré-

parées ainsi, rectangulaires, de 25 millimètres sur 50, épaisses de 6 millimètres et percées à leur centre; mais les effets de la trempe étaient insuffisants pour agir notablement sur la conductibilité, et le résultat le plus marqué a été une irrégularité manifeste dans la forme des courbes isothermes dessinées par la cire fondue.

Les agents mécaniques produisent des effets nécessairement très-complexes, parce qu'ils modifient à la fois plusieurs propriétés physiques; la densité et la capacité calorifique, par exemple, en même temps que l'état d'équilibre moléculaire. La première augmente dans le sens de la compression, et, dans ce sens, une étendue linéaire déterminée comprend nécessairement une plus grande quantité de molécules matérielles que suivant la direction rectangulaire. D'un autre côté, la capacité calorifique diminue quand la densité augmente; c'est au moins ce qui paraît résulter des expériences de M. Regnault sur les métaux comprimés et écrouis; peut-être d'autres propriétés physiques sont-elles encore affectées d'une manière inconnue.

Il serait probablement fort difficile de tenir rigoureusement compte de toutes ces circonstances. Si l'on se fonde sur l'indépendance ordinaire des effets produits suivant deux directions rectangulaires principales, directions dont l'une coïncide évidemment, dans le cas qui nous occupe, avec celle de la compression, et si l'on applique ainsi aux files de molécules isolées, considérées dans ces deux sens différents, les lois vulgairement admises pour la propagation de la chaleur dans une barre infiniment mince, la densité et la capacité calorifiques disparaissent dans l'équation qui représente l'état final et stationnaire des températures. De quelque manière même qu'on prétendît les y introduire, il faudrait que ces deux quantités y entrassent multipliées l'une par l'autre, et leurs variations inverses se détruiraient, jusqu'à un certain point, par compensation; de sorte qu'il est au moins assez probable qu'en

réalité ces éléments ne peuvent avoir qu'une influence à peu près insensible.

Les phénomènes observés paraissent, au contraire, assez marqués pour qu'on ne puisse naturellement les attribuer à des effets secondaires, et les expériences précédentes me semblent une preuve convaincante qu'un rapprochement artificiel et forcé des molécules dans un sens déterminé, diminue, suivant cette direction, la conductibilité pour la chaleur, tandis qu'un éloignement forcé l'augmente. Ce fait, assez inattendu, s'accordera-t-il naturellement avec l'hypothèse de la communication interne de la chaleur par rayonnement particulaire? il vient dans tous les cas à l'appui d'une observation que j'avais déjà consignée dans mon Mémoire sur la conductibilité des corps cristallisés (1).

Je remarquais, en effet, tout en établissant l'indépendance apparente de l'allongement et de l'aplatissement de l'ellipsoïde thermique avec l'allongement ou l'aplatissement de l'ellipsoïde de Huygens, « que les seuls exemples de l'el-
» lipsoïde thermique aplati se trouvaient, jusqu'à présent,
» dans les cristaux répulsifs, et que les ellipsoïdes ther-
» miques les plus allongés appartenaient à des cristaux
» attractifs. »

Or on sait que, dans une plaque de verre étiré ou comprimé, l'éloignement ou le rapprochement forcé des molécules fait respectivement naître, dans le plan de la plaque et parallèlement à la tension moléculaire, un axe d'élasticité optique attractif ou répulsif; de sorte que, dans les milieux homogènes en équilibre moléculaire forcé, l'allongement ou l'aplatissement de l'ellipsoïde thermique correspond nécessairement à l'allongement ou à l'aplatissement de l'ellipsoïde optique.

Reste à expliquer pourquoi cette correspondance absolue

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXII, page 179.

n'a pas lieu dans les cristaux où l'ellipsoïde thermique, qui paraît, il est vrai, constamment allongé quand ils sont attractifs, se montre cependant allongé et aplati quand ils sont répulsifs. Je hasarderai à ce sujet les réflexions suivantes :

Dans les milieux en équilibre moléculaire forcé, la propriété attractive ou répulsive est absolue, ou en d'autres termes, dès que le corps perd l'état naturel, il devient attractif ou répulsif en même temps pour toutes les couleurs du spectre. Dans les cristaux, au contraire, la propriété attractive ou répulsive n'est pas absolue et indépendante de la nature de la lumière. L'énergie biréfringente attractive ou répulsive est, sauf peut-être de très-rares exceptions, moindre pour le rouge que pour le violet; si donc on supposait, dans un cristal répulsif par exemple, la différence qui existe déjà entre ce rouge et ce violet suffisamment augmentée, le cristal pourrait être déjà attractif pour l'un et encore répulsif pour l'autre. Ce n'est même pas là une pure hypothèse; et, sans parler des observations de M. Herschel, qui a cité certaines variétés d'apophylite, répulsives pour une extrémité du spectre, attractives pour l'autre, neutres ou monoréfringentes pour la partie intermédiaire, on sait que quelques cristaux à deux axes optiques présentent des phénomènes particuliers dépendant de la même cause. Le gypse et la glaubérite, entre autres, ont à certaines températures leur couple d'axes optiques rouges et leur couple d'axes optiques violets séparés dans deux plans rectangulaires, tandis que les axes optiques correspondants aux couleurs intermédiaires sont réunis et confondus dans une direction unique.

Il suffirait donc de supposer la chaleur comparable non plus aux radiations lumineuses ordinaires, mais à des radiations jouissant des propriétés du rouge encore exagérées, pour que certains cristaux répulsifs, à en juger par leurs propriétés optiques ordinaires, fussent en réalité at-

tractifs pour ces radiations particulières; de sorte que l'ellipsoïde thermique allongé correspondrait en réalité à un ellipsoïde optique allongé, mais relatif à ces radiations particulières. Cette supposition, qui consiste à douer les radiations que l'on compare au calorique des propriétés du rouge en les exagérant encore, n'a d'ailleurs rien de contraire à ce qu'on sait sur la chaleur obscure, et j'ai déjà eu l'occasion de remarquer que la non-coïncidence en direction des axes d'élasticité optique et des axes de conductibilité calorifique, paraissait pouvoir se rattacher à des causes du même genre.

On s'expliquerait donc, dans ce système, pourquoi un cristal répulsif admettrait un ellipsoïde thermique allongé et aplati; mais, s'il a quelque fondement, tout cristal attractif optiquement ne peut admettre qu'un ellipsoïde thermique allongé, de même que tout ellipsoïde thermique aplati ne peut se rencontrer que dans un cristal optiquement répulsif.

Jusqu'ici ces conclusions sont conformes à l'observation; mais il suffirait, pour les renverser, d'un seul fait contraire, à moins qu'il ne coïncidât avec une inversion exceptionnelle de couleurs. Si une telle coïncidence se présentait, cette dérogation simultanée aux propriétés habituelles optiques et thermiques deviendrait, au contraire, une confirmation de plus des suppositions précédentes; mais je n'ai pu jusqu'ici les soumettre à cette épreuve.

Les hypothèses qu'on vient de développer tendraient à assimiler les conditions de la propagation calorifique dans les solides à celles de la propagation lumineuse dans les corps doués de l'opacité métallique. Dans les deux cas, cette propagation serait comparable au mouvement d'une onde plus ou moins rapidement décroissante d'amplitude, et par conséquent d'intensité vibratoire, à partir de son point de départ. Dans la vibration calorifique, il est vrai, contrairement à ce qui aurait lieu dans la vibration lumi-

neuse, le mouvement paraîtrait persister en chaque point après le passage d'une onde élémentaire, et s'étendrait de plus autour des obstacles. Mais ce sont là, comme on sait, autant de propriétés dépendantes essentiellement de la longueur d'onde. Remarquons encore que l'identité de forme des ellipsoïdes optiques et thermiques serait, au point de vue de la théorie ondulatoire, peu d'accord avec l'hypothèse qui ferait consister la différence entre la chaleur et la lumière, uniquement dans le mode de vibration longitudinal ou transversal.

Il serait facile de suivre plus loin ces similitudes. Mais je crois inutile d'insister davantage sur des remarques qui n'ont évidemment jusqu'ici que la valeur très-légère d'un rapprochement tout à fait conjectural, et je terminerai cette Note en rectifiant dans mon Mémoire sur la conductibilité des substances cristallisées pour la chaleur (1), un énoncé peu exact des propriétés du wolfram.

D'après la *Description d'une collection de minéraux, etc.*, par M. Lévy, et l'un de nos traités les plus accrédités de minéralogie, j'ai rapporté le wolfram au prisme rhomboïdal oblique; j'ai de plus *regardé le plan du clivage facile comme parallèle à la base oblique*. On lit en effet, dans ces ouvrages, à l'article WOLFRAM :

« Clivage parallèle à la base de la forme primitive et aux » faces des modifications h_1 et g_1. »

« Le *clivage suivant la base est très-facile; mais c'est* » *celui qui domine dans toutes les masses lamellaires*: il » en existe également parallèlement aux faces h_1 et g_1; ils » sont peu sensibles. »

Or je faisais tailler les plaques sur lesquelles j'ai opéré, précisément *dans une masse lamellaire* de wolfram de Limoges. J'ai donc eu le tort d'admettre sans examen, sur ces autorités, le parallélisme du clivage facile avec la base

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXII, page 179.

oblique, et de regarder par conséquent un autre clivage assez distinct, quoique imparfait, comme tangent à l'arête oblique.

En réalité, ces clivages, facile et difficile, sont rectangulaires entre eux et parallèles à la hauteur et aux diagonales de la base. Si l'on regarde avec Haüy et M. G. Rose, le wolfram comme cristallisant en prisme rhomboïdal droit, on reconnaîtra facilement que la plaque n° 1 perpendiculaire aux deux clivages est parallèle à la base rhomboïdale du prisme; que la plaque n° 2 est parallèle à la hauteur à la petite diagonale; la plaque n° 3 parallèle à la hauteur et à la grande diagonale de cette base. Les trois plaques ainsi taillées coïncidaient donc *nécessairement* avec les trois sections principales de l'ellipsoïde isotherme, et les directions observées des trois axes de conductibilité principale étaient une *conséquence forcée* de la forme cristalline.

Si, au contraire, on conserve avec M. Lévy et divers auteurs, le prisme rhomboïdal oblique comme forme primitive, on reconnaîtra :

1°. Que la plaque indûment désignée sous le n° 2 est parallèle à la hauteur et à la petite diagonale de la base, et aurait dû en réalité, d'après les conventions adoptées, porter le n° 1, cette plaque coïncidant *nécessairement* avec une des sections principales de l'ellipsoïde isotherme;

2°. Que les plaques indûment désignées sous les n°s 1 et 3 sont, la première, perpendiculaire à la hauteur et par conséquent inclinée d'environ 27 degrés à la base oblique, la seconde, parallèle à la hauteur et à la grande diagonale de cette base. Ces deux plaques ainsi taillées ne coïncident que *fortuitement* avec des sections principales de l'ellipsoïde isotherme, et seulement parce que l'un des axes principaux de conductibilité s'est montré sur l'ancienne plaque n° 2, parallèle aux traces de clivage facile. Mais ce parallélisme n'est plus *nécessaire*, et se présente seulement comme une *circonstance accidentelle*.

Les expériences de conductibilité paraissent donc, dans les limites de précision dont elles sont susceptibles, favorables à la manière de voir d'Haüy et de M. G. Rose.

RECHERCHES SUR LE DIMORPHISME;

Par M. L. PASTEUR,
Agrégé préparateur à l'École Normale.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 20 mars 1848.)

Depuis très-longtemps il a été reconnu que des substances de même composition chimique pouvaient avoir des formes cristallines différentes et incompatibles. Le mot de *dimorphisme* a été imaginé pour désigner cette propriété remarquable, dont le carbonate de chaux fût le premier exemple. C'est Haüy qui d'abord a établi, par une détermination complète et précise, l'incompatibilité des formes cristallines de l'arragonite et du carbonate de chaux, tout en admettant et insistant sur l'identité de composition de ces deux substances parfaitement démontrée par les nombreuses expériences de MM. Biot et Thenard. Le travail d'Haüy est daté de 1812 (1). Il admettait très-bien que deux substances de même composition chimique pouvaient avoir des formes cristallines différentes. Ce qu'il n'admettait pas, et ce qui lui semblait inconcevable, c'est que des substances ayant la même composition chimique, *et dont l'arrangement moléculaire des atomes élémentaires était le même,* eussent la même forme cristalline.

(1) Il est intitulé : *Sur l'Arragonite;* par M. Haüy. La date de l'impression du Mémoire ne s'y trouve pas, mais l'exemplaire de la bibliothèque de l'École Normale porte, écrit de la main de l'auteur : A messieurs les Élèves de l'École Normale, témoignage de l'estime de l'auteur; ce 22 décembre 1812. Haüy. Telle est sans doute la date de la publication.

Voici une phrase extraite textuellement du Mémoire que je viens de rappeler : « On ne conçoit pas, dit Haüy, que des éléments qui seraient les mêmes quant à leurs qualités, à leurs quantités respectives et à leur mode d'agrégation, pussent donner naissance à des molécules intégrantes de deux formes différentes. Cette diversité ne peut être que l'effet d'une cause qui a influé d'une manière quelconque sur la composition. »

Ainsi, dans la pensée d'Haüy, les molécules de l'arragonite et du carbonate de chaux, sans qu'il reste à cet égard l'ombre d'un doute, devaient différer par l'arrangement moléculaire. L'idée que représente le mot *isomérie* de nos jours était dans son esprit, et c'est cette idée qui lui permettait de concevoir l'anomalie offerte par l'arragonite et la chaux carbonatée. J'insiste sur cette manière de voir d'Haüy. C'est une erreur assez généralement répandue, que la découverte du dimorphisme est venue porter une atteinte profonde aux idées d'Haüy, et que même il pensait que l'identité de composition chimique de l'arragonite et du carbonate de chaux n'était pas suffisamment établie (1). Il n'en est rien, et je le répète, c'est Haüy qui un des premiers a insisté sur le dimorphisme de ces deux substances. Voici seulement en quoi le dimorphisme était impossible, inconciliable avec les idées d'Haüy. Pour beaucoup de savants, le mot de dimorphisme veut dire qu'une substance, tout en offrant la même forme cristalline et le même arrangement moléculaire, ou, pour abréger, *une même substance*, peut offrir deux formes cristallines différentes. C'est là ce qu'Haüy ne concevait pas, et il faut

(1) Je partageais moi-même cette erreur. Lorsque j'ai lu à l'Académie des Sciences un extrait de ce travail, M. Chevreul eut la bienveillance de me faire observer qu'Haüy n'avait jamais dit que les substances de même composition chimique avaient aussi la même forme cristalline. Cela est parfaitement juste. J'ai consulté les Mémoires d'Haüy, et j'ai rétabli ce qu'il y avait d'inexact dans ma citation, en insistant sur ces idées avec l'importance qu'elles méritent.

bien le dire; cela est vraiment inconcevable, à moins de supposer que des molécules d'une forme peuvent s'associer de manière à donner un groupe d'une autre forme jouant à son tour le rôle de molécule intégrante.

En admettant la manière de voir d'Haüy, on peut se demander comment les substances dimorphes n'offrent pas des différences de propriétés chimiques aussi profondes que les substances isomères, puisque l'isomérie et le dimorphisme ont également pour cause une différence dans l'arrangement des molécules élémentaires.

Je partage l'opinion d'Haüy : je pense que les substances dimorphes sont une classe de substances isomères. Mais si les arrangements moléculaires ne sont pas les mêmes dans deux variétés dimorphes, il y a entre eux une étroite relation. La différence est assez grande pour provoquer l'incompatibilité de leurs systèmes cristallins; pourtant elle n'a rien de profond. Elle altère les propriétés physiques, elle laisse à peu près les mêmes les propriétés chimiques.

Pour bien faire apprécier quels sont les faits nouveaux que j'apporte dans la question du dimorphisme, je n'ai point à exposer d'abord un résumé des travaux qui ont été faits sur cette question. On ne s'est jamais occupé du dimorphisme considéré dans son ensemble, et les travaux qui y sont relatifs se sont toujours bornés seulement à signaler de nouveaux exemples de cette curieuse propriété. Le nombre des substances dimorphes est encore très-restreint. Il est probable qu'il s'accroîtra beaucoup à l'avenir, surtout lorsque l'on aura déterminé complétement les formes de toutes les combinaisons des laboratoires. Aussi peut-être serait-il prématuré de vouloir appliquer au dimorphisme considéré dans son ensemble les conclusions déduites de l'examen des substances dimorphes actuellement connues. Mais quoi qu'il en soit, les minéralogistes et les chimistes accueilleront sans doute avec intérêt des recherches qui tendent à montrer que le

dimorphisme, au moins pour ce qui regarde les substances que nous connaissons aujourd'hui, n'est qu'en apparence une anomalie aux lois de la cristallisation, et qu'il est possible de prédire à priori quels sont les corps susceptibles d'être dimorphes, et quel sera le caractère général propre à l'autre forme de ces substances.

Voici la liste de toutes les substances dimorphes, aussi complète que j'aie pu la faire, aidé des bienveillants secours du savant M. Delafosse, qui voudra bien recevoir ici l'hommage de ma reconnaissance :

Soufre;
Carbone;
Palladium;
Iridium;
Zinc;
Étain;
Acide titanique;
Acide arsénieux;
Acide antimonieux;
Pyrite;
Sulfure de cuivre;
Sulfure d'argent;
Protoxyde de plomb;
Iodure de mercure;
Sesquioxyde de fer;
Cuivre oxydulé;
Carbonate de chaux;
Baryto-calcite;
Nitrate de potasse;
Nitrate de soude;
Sulfate de potasse;
Bisulfate de potasse;
Mésotypes;
Certains micas à un et deux axes;
Sulfate de nickel;
Séléniate de zinc;

Sulfotricarbonate de plomb;
Grenat. — Idocrase;
Chlorure de naphtaline;
Chlorure de naphtaline monochlorée.

Parmi ces substances il en est quelques-unes dont les formes cristallines n'ont pas été déterminées jusqu'ici assez complétement pour que j'aie pu les étudier. Ce sont le carbone à l'état de diamant et de graphite, le palladium, l'iridium, qui sont isodimorphes; le zinc, le protoxyde de plomb et le bisulfate de potasse. Les considérations que je vais développer, exigent une connaissance complète des deux formes cristallines, et surtout dans le cas où l'une des formes étant du système cubique, l'autre est du système rhomboédrique ou du système quadratique (prisme droit à base carrée). Je laisse donc de côté l'examen de ces substances, dont l'étude se trouve actuellement neutre quant aux résultats de ces recherches.

Afin de mieux faire comprendre les détails que j'aurai à donner sur chaque substance dimorphe en particulier, je vais d'abord énoncer succinctement les faits nouveaux dont l'examen est l'objet de ce Mémoire. Je me propose d'établir, d'une part, que dans les substances dimorphes, l'une des deux formes qu'elles présentent est une forme limite, une forme en quelque sorte placée à la séparation de deux systèmes, dont l'un est le système propre de cette forme, et l'autre le système dans lequel rentre la seconde forme de la substance. Ainsi, le soufre cristallise en prisme oblique et en prisme rectangulaire droit. Or le prisme oblique est très-voisin du prisme rectangulaire, car l'angle des pans est de 90° 32′, et l'angle de la base sur les pans de 94° 6′. Mais la relation des deux formes incompatibles va généralement plus loin. On trouve, en effet, qu'en partant de l'une des formes et des dimensions du prisme qui lui correspond, on peut, toujours par des lois de dérivation simples, obtenir les faces secondaires qui naissent sur

l'autre forme. La différence des angles ne s'élève pas à plus de 3 ou 4 degrés, et elle est moindre en général. Cela posé, je vais entrer dans l'examen de chaque substance dimorphe en particulier. Je commencerai par celle qui a jusqu'ici le plus frappé l'attention des savants.

Soufre.

La découverte du dimorphisme dans un corps simple ne permit plus à quelques esprits de douter encore de l'identité absolue de composition chimique dans les substances dimorphes. C'est là sans doute ce qui fait que le nom de M. Mitscherlich est attaché à la découverte du dimorphisme.

Le soufre cristallise dans le système du prisme rhomboïdal ou rectangulaire droit, et dans le système du prisme oblique à base rhombe. La forme des cristaux naturels, et *en général* celle des cristaux obtenus par le sulfure de carbone, est un octaèdre droit à base rhombe surmonté d'un autre octaèdre plus obtus. Il y a en outre assez ordinairement une modification tangente sur quatre arêtes culminantes de l'octaèdre aigu. Au lieu de prendre pour forme primitive le prisme rhomboïdal droit, *fig.* 1, *Pl. III,* on peut prendre le prisme rectangulaire droit correspondant, c'est-à-dire un prisme dont l'angle des pans est de 90 degrés, et dont l'angle de la base sur les pans est aussi de 90 degrés. Or le prisme oblique à base rhombe, qui est l'autre forme primitive du soufre, a pour angle des pans 90°32′, et l'angle de la base sur les pans est 94°6′. C'est donc une forme limite voisine d'un prisme rectangulaire droit. Cette forme est simple dans les cristaux obtenus par le sulfure de carbone; elle porte des facettes tangentes sur les arêtes B et sur les angles O dans les cristaux obtenus par fusion, *fig.* 2. Je désignerai ces facettes par *b* et *o*.

Si, comme le pensait Haüy, la forme primitive n'est autre que la forme même des molécules physiques du

cristal, ou une forme qui en dérive simplement, nous ne pouvons douter qu'entre les molécules physiques du soufre sous ses deux états, il n'y ait une certaine relation.

Quant aux dimensions mêmes des molécules en général, tout en adoptant les considérations qui guidèrent Haüy dans sa théorie des décroissements, nos connaissances sont limitées. Il est impossible d'affirmer jamais que le rapport admis soit le véritable. Ce pourrait être aussi bien un multiple ou un sous-multiple par des nombres simples. Quoi qu'il en soit, si l'on étudie avec soin les deux formes du soufre, on trouvera que la relation des molécules physiques va plus loin encore que nous ne l'avons signalé, et qu'il y a certainement possibilité d'admettre que ces dimensions sont sensiblement les mêmes. En effet, si l'on compare les mesures données par M. Mitscherlich, on a

$b : P = 127^\circ 58'$ $\quad o : P = 135^\circ 9'$ (*fig.* 2)

et

$n : r = 128^\circ 00'$ $\quad s : r = 134^\circ 56'$ (*fig.* 1)

Il résulte de là que le prisme oblique avec ses facettes *b* et *o*, et le prisme rectangulaire qui répond au prisme rhomboïdal droit avec les facettes *n* et *s*, sont deux formes où tous les divers plans sont inclinés entre eux respectivement de la même manière. Toute la différence consiste dans la répétition des facettes, qui suit dans ces formes les symétries propres à chaque système. En d'autres termes, je suppose que, par l'influence de certaines causes lors de la cristallisation, les molécules obliques, *fig.* 2, passent au prisme rectangulaire dont elles sont voisines, tout en conservant leurs facettes qui seulement suivront la loi de symétrie de ce système, on aurait alors la forme *fig.* 1, moins les faces *d*.

Ainsi nous pouvons regarder les molécules physiques du soufre à ses deux états, comme étant voisines non-seulement par les inclinaisons mutuelles des pans, mais aussi par les dimensions linéaires de ces moléeules. Et si nous

admettons cette manière de voir bien naturelle, que la différence des deux molécules provient d'un arrangement ou équilibre moléculaire un peu différent, nous dirons que le soufre, sous ses deux états, correspond à deux équilibres moléculaires très-voisins l'un de l'autre, quoique appartenant à deux systèmes différents. L'un de ces équilibres est beaucoup plus stable que l'autre, comme nous allons le voir. Chacun sait que le soufre en prisme oblique devient peu à peu opaque, et se trouve alors transformé en soufre octaédrique. Dans certains cas même, il suffit de toucher une aiguille prismatique oblique pour qu'elle devienne subitement opaque. Ce phénomène s'explique avec la plus grande facilité si l'on admet que les molécules en prisme oblique répondent à un équilibre instable qui ne peut persister qu'autant qu'il est sous l'influence des causes qui lui ont donné naissance lors de la cristallisation, et qui, une fois abandonné à lui-même, retombe par un faible ébranlement dans l'équilibre plus stable qui l'avoisine.

Carbonate de chaux.

L'un des systèmes du carbonate de chaux est le prisme hexagonal régulier, et l'autre système est le prisme rhomboïdal droit. Dans ce dernier cas, la chaux carbonatée prend le nom d'*arragonite*. Plusieurs carbonates sont isomorphes avec l'arragonite, les carbonates de baryte, de strontiane, de plomb. On n'a pas encore trouvé ces dernières substances cristallisées dans le système hexagonal régulier, bien que tout porte à croire qu'elles sont isodimorphes avec le carbonate de chaux. L'angle des pans du prisme rhomboïdal droit est placé entre 116 et 120 degrés dans ces divers carbonates; il en résulte que, si les arêtes verticales du prisme correspondant à l'angle 60 degrés environ, sont modifiées tangentiellement, ce qui arrive d'une manière fréquente, la forme sera très-voisine d'un prisme hexagonal régulier. Le prisme hexagonal de l'arragonite

est donc une forme limite voisine du prisme hexagonal régulier, qui est le type de l'autre système de la chaux carbonatée. On comprend comment, les circonstances de la cristallisation venant à varier, l'une des formes puisse passer à celle dont elle est voisine. Néanmoins, si c'est ce voisinage des deux formes qui est la cause du passage de l'une à l'autre, il paraît nécessaire que non-seulement certains angles soient peu différents les uns des autres, mais que les dimensions mêmes des molécules physiques soient sensiblement égales ou puissent être regardées comme telles.

Les arêtes B, *fig.* 3, du prisme hexagonal de l'arragonite ou de ses isomorphes, portent diverses modifications, et en général les deux autres arêtes de la base portent des modifications de même signe, ce qui donne au cristal l'allure d'une forme du système hexagonal régulier. On trouve dans ces carbonates les facettes

$$b^1,\ b^2,\ b^{\frac{1}{2}},\ b^{\frac{1}{3}},\ b^{\frac{1}{4}},\quad \text{et}\quad e^1,\ e^2,\ e^{\frac{1}{2}},\ e^{\frac{1}{3}},\ e^{\frac{1}{4}}.$$

Or, si l'on calcule quel serait l'angle du rhomboèdre qui correspondrait aux facettes $b^{\frac{2}{3}}$ et $e^{\frac{2}{3}}$ nées sur les arêtes des bases du faux prisme hexagonal régulier de l'arragonite, on trouve 105° 4'. Je n'attache pas d'importance à la coïncidence parfaite de l'angle de ce rhomboèdre avec celui de la chaux carbonatée rhomboédrique; car je trouverais un angle seulement voisin de 105 degrés à 1 degré près environ, si je calculais le même rhomboèdre né sur les prismes isomorphes de l'arragonite. Ce qu'il importe de constater, c'est que le prisme de l'arragonite ou de ses isomorphes passant, je suppose, au prisme hexagonal régulier, par une faible variation dans les angles des pans, se trouverait alors, tout en gardant les facettes secondaires qu'il porte naturellement, l'une des formes que pourrait offrir le prisme hexagonal régulier de la chaux rhomboédrique; à 1 ou 2 degrés de différence dans les angles.

Baryto-calcite.

La baryto-calcite a pour forme primitive un prisme rhomboïdal oblique dont l'angle des pans est de 106°54′, et l'angle de la base sur les pans de 102°55′. Cette forme n'est pas une forme limite, et dans mon opinion elle ne peut être dimorphe. Cependant certains minéralogistes admettent que cette substance peut cristalliser en prisme rhomboïdal droit dont l'angle serait voisin de 120 degrés. On a signalé, en effet, des cristaux dont la composition est celle de la baryto-calcite et qui sont des dodécaèdres à triangles isocèles. M. Descloizeaux a repris l'étude de cette variété de baryto-calcite, et il a vu que ces cristaux dodécaèdres étaient le résultat d'un groupement de trois portions de cristaux, sous un angle au centre voisin de 120 degrés, et que chaque portion pouvait dériver par une modification simple de la forme primitive du carbonate de baryte, dont ces cristaux offrent du reste le mode de groupement. On peut donc très-bien, selon moi, jusqu'à preuve du contraire, admettre que cette variété de baryto-calcite n'est qu'une variété de baryte carbonatée unie par accident atome à atome au carbonate de chaux, comparable à la dolomie. Il n'y a donc pas ici de dimorphisme. Si l'examen des propriétés optiques de cette variété prouvait que son système est le prisme hexagonal régulier, ce qui pourrait bien avoir lieu, ce serait un nouvel exemple de dimorphisme, mais relatif au carbonate de baryte ordinaire.

Nitrate de potasse. — Nitrate de soude.

Ces deux nitrates sont isodimorphes. Un des systèmes est le prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans est très-voisin de 120 degrés; l'autre est le prisme hexagonal régulier. Seulement, la forme ordinaire la plus stable du nitrate de potasse est le prisme rhomboïdal, tandis que la forme ordinaire la plus stable du nitrate de soude est le

rhomboèdre de 106° 30'. La forme habituelle du nitrate de potasse est un prisme à six pans presque régulier, et souvent les sommets sont des pyramides à six faces très-voisines également de pyramides régulières à triangles isocèles. Nous retrouvons donc encore ici le dimorphisme, là où il y a forme limite. Quant à la relation des faces secondaires dans les deux formes, je n'ai pas à m'en occuper. Elle est la même que dans l'arragonite comparée à la chaux carbonatée rhomboédrique ; car, ainsi que l'a observé pour la première fois M. Mitscherlich, le rapport des dimensions moléculaires est le même dans le prisme de l'arragonite et dans celui de ces nitrates qui pourraient être regardés comme isodimorphes avec le carbonate de chaux.

M. Frankenheim a fait des observations curieuses sur ces nitrates. Je les reproduirai en partie comme venant à l'appui des considérations que je développe. Lorsqu'on fait évaporer une goutte de solution de salpêtre placée sur une lame de verre, les petits cristaux formés au centre de la goutte sont du système rhomboïdal, et ceux qui se forment sur les bords de la goutte sont du système hexagonal. Il en est de même pour l'azotate de soude. Lorsqu'on vient à toucher les petits rhomboèdres de salpêtre, ils se troublent et se transforment en cristaux prismatiques. On se rend facilement compte de ces faits en admettant que l'équilibre moléculaire qui répond à l'une des formes est voisin de l'autre, quoique beaucoup plus stable que ce dernier. Celui qui est instable, formé dans des circonstances où les forces moléculaires se trouvaient modifiées, rentre aussitôt dans l'équilibre stable qui l'avoisine dès qu'il est dérangé, même par de faibles influences. Ce sont des faits analogues à ceux offerts par le soufre, par l'iodure de mercure, par l'arragonite porté à la température de 100 degrés, par le séléniate de nickel exposé aux rayons solaires, etc.

Sesquioxyde de fer.

Les formes habituelles du sesquioxyde de fer dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de 86 à 87 degrés, c'est-à-dire voisin d'un cube. Le cube est, en effet, la limite des rhomboèdres obtus dont l'angle surpasse 90 degrés, et des rhomboèdres aigus dont l'angle est au-dessous de 90 degrés. L'autre système du sesquioxyde de fer est le système cubique. Un rhomboèdre étant complétement déterminé par l'angle des faces culminantes, je n'ai rien à ajouter quant à la relation des dimensions moléculaires.

Sulfure de cuivre. — Sulfure d'argent.

Ces deux sulfures sont isodimorphes. Il y a peut-être encore quelque doute sur le système cristallin du sulfure de cuivre naturel. M. Beudant et M. Dufrénoy adoptent le prisme hexagonal régulier, tandis que les minéralogistes allemands et anglais prennent pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés. L'autre système du sulfure de cuivre est le cube, comme l'a signalé M. Mitscherlich, lorsqu'on l'obtient cristallisé artificiellement dans les laboratoires. La forme primitive du sulfure d'argent naturel est au contraire le cube, tandis que sa forme artificielle est le prisme rhomboïdal droit voisin de 120 degrés. Il serait très-possible que ces sulfures fussent trimorphes, et que leurs formes primitives fussent le prisme rhomboïdal, le prisme hexagonal et le cube. Quoi qu'il en soit, si l'on calcule quel serait l'angle du rhomboèdre $b^{\frac{3}{2}}$ né sur les arêtes de la base du prisme hexagonal, on trouve 92° 50′.

Sulfate de potasse.

Les idées nouvelles qui sont la base de ce travail reçoivent une confirmation frappante, surtout dans les cas où les deux formes cristallines portent des facettes de même

signe. Alors, en effet, les angles presque égaux sur lesquels repose la comparaison des formes sont les angles mêmes que donne le goniomètre. Le calcul n'a pas besoin de venir en aide pour accuser la relation des dimensions moléculaires des formes primitives. C'est ce que nous a déjà offert le soufre, et ce que va nous présenter également le sulfate de potasse.

M. Brewster a signalé depuis très-longtemps des cristaux de sulfate de potasse qui ne possédaient qu'un axe optique, et qui étaient cristallisés en prisme hexagonal régulier. La forme la plus habituelle des cristaux de sulfate de potasse dérivant d'un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés, le sulfate de potasse est dimorphe. Il reste à comparer les deux formes quant aux dimensions moléculaires. M. Mitscherlich ayant indiqué que le sulfate de potasse cristallisé au sein d'une solution de carbonate de soude était en prismes hexagonaux réguliers, j'ai essayé d'obtenir ainsi la deuxième forme de ce sel. La dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée fournit d'abord une grande quantité de sulfate de potasse sous la forme dodécaédrique ordinaire ; l'eau mère décantée fut de nouveau abandonnée à l'évaporation, et au bout de quelques jours on obtint de très-gros cristaux en tables hexagonales qui appartenaient réellement au prisme hexagonal régulier, ainsi que l'ont prouvé les phénomènes optiques. La plupart des cristaux étaient sans modifications; mais quelques-uns portaient heureusement de petites facettes tangentes aux arêtes des bases du prisme hexagonal. L'angle de la facette avec la base est de 123 degrés, à quelques minutes près. Or le prisme hexagonal dérivé du prisme rhomboïdal droit, qui est la forme primitive du sulfate ordinaire, porte une bordure dont les facettes font avec la base un angle de 124° 20′. Il y a plus : je suis très-porté à croire que ces prismes hexagonaux réguliers sont formés, en général, de prismes groupés sous les angles de 60 degrés ou l'un de ses

multiples, comme cela arrive pour le sulfate de potasse ordinaire, ainsi que je l'ai montré dans un travail publié par extrait aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.* Cette opinion m'est suggérée par l'existence de certaines lignes à la surface des bases des prismes, qui paraissent indiquer des plans de jonction, et aussi par le défaut de symétrie des modifications. Les facettes qui existent sur les arêtes des bases n'existent que sur quelques-unes de ces arêtes et jamais sur toutes à la fois, ainsi que l'exige la symétrie. Quoi qu'il en soit, il est certain que le prisme hexagonal qui répond au prisme rhomboïdal droit du sulfate ordinaire, est non-seulement très-voisin du prisme hexagonal régulier; mais, de plus, les deux prismes offrent des facettes également inclinées sur leurs bases.

Iodure de mercure.

Les formes des iodures de mercure jaune et rouge ont été déterminées par M. Mitscherlich, tome XXVIII, des *Annales de Poggendorff,* ainsi que les formes du bichlorure de mercure. Une Note de M. Warrington, publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome VII, renferme des détails intéressants sur le changement de couleur de l'iodure jaune.

La forme de l'iodure jaune n'est pas très-bien connue. M. Mitscherlich a trouvé que la forme des cristaux jaunes obtenus par sublimation était un prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans était de 114 degrés environ. On ne cite aucune forme secondaire; jusqu'ici on n'en a pas observé. L'iodure rouge a pour forme un prisme droit à base carrée, portant sur les arêtes des bases un octaèdre très-aigu, *fig.* 4. Les angles sont :

$$O : O = 39°00',$$
$$O : P = 109.30.$$

Jusqu'ici nous ne voyons aucune relation entre les deux

formes. Il semble que le dimorphisme existe sans qu'il y ait forme limite. En effet, dans mon opinion, pour qu'une substance puisse cristalliser en prisme carré droit et en prisme rhomboïdal droit, il faut que le prisme rhomboïdal soit très-voisin du prisme carré. Il faudrait donc que l'angle des pans du prisme de l'iodure jaune fût proche de 90 degrés, ou, ce qui revient au même, que la forme des cristaux jaunes pût se déduire par une loi simple d'un prisme rhomboïdal, dont l'angle serait voisin de 90 degrés. Je vais pour un instant laisser tout à fait de côté cette forme de l'iodure jaune que nous ne connaissons que très-imparfaitement, et, au lieu de comparer l'iodure rouge à l'iodure jaune, je vais comparer l'iodure rouge au bichlorure de mercure. Il me restera une chose à faire : ce sera de montrer que le bi-iodure jaune de mercure est isomorphe avec le bichlorure du même métal. Voici, d'après M. Mitscherlich, les formes du bichlorure de mercure. Ce chlorure a également deux formes, mais compatibles entre elles : l'une quand il est obtenu par dissolution, l'autre quand il est obtenu par sublimation. La forme primitive des cristaux obtenus par dissolution de ce corps dans l'alcool est un prisme droit à base rhombe M, P avec les faces secondaires O et A, *fig.* 5 :

$$M' : M'' = 71°55'$$
$$A' : A'' = 86.12$$
$$A' : P = 133.\ 6$$
$$P : M = 90.00$$
$$O' : O''' = 57.36$$
$$o' : P = 118.48$$

Les cristaux obtenus par sublimation dérivent d'un prisme rhomboïdal droit dont l'angle des pans est de 86° 8'. La projection, *fig.* 6, donne de suite une idée nette de la forme :

M′	: M″	=	86° 8′
h′	: M″	=	133. 4
$\frac{1}{2}m'$	: $\frac{1}{2}m''$	=	50. 6
$\frac{1}{2}m'$	: h′	=	115. 3
g′	: h′	=	90. 0
A′	: A″	=	142.45
A′	: h′	=	108. 0
2a′	: 2a″	=	111.38
2a′	: h′	=	124.10

La forme des cristaux sublimés peut très-bien se déduire de la forme des cristaux obtenus par dissolution, bien que ces deux formes paraissent tout à fait distinctes, et que certaines faces saillantes dans l'une n'existent même pas dans l'autre. En effet, les faces A et P des cristaux obtenus par dissolution à la température ordinaire sont les faces M et *h* du sublimé, et les arêtes d'intersection des faces *o″* et *o‴*, *o′* et o^{IV} correspondent aux faces 2*a*. Cependant, la formation constante de faces secondaires proéminentes sur l'une des formes, et qui ne se rencontrent pas du tout dans l'autre, engage M. Mitscherlich à considérer comme dimorphe le bichlorure de mercure.

Comparons à présent les formes bien connues du bichlorure de mercure sublimé et du bi-iodure rouge. La forme primitive de l'iodure rouge est le prisme droit à base carrée. La forme primitive du bichlorure de mercure sublimé est un prisme rhomboïdal droit qui a pour angle des pans 86° 12′. Le rapport des dimensions du rectangle qui correspond au rhombe de la base est presque égal à l'unité. Ce rectangle est donné, en effet, par les faces *h′* et *g′* prolongées, *fig.* 6, et d'après les mesures citées on a *h′* : M″ = 133° 4′; si l'on avait *h′* : M″ = 135 degrés, le rectangle serait un carré. Voilà donc un premier point établi : la forme primitive du chlorure de mercure sublimé est une forme limite voisine du prisme droit à base carrée qui est précisément la forme primitive de l'iodure rouge. Cher-

chons maintenant si, en partant des dimensions du prisme rhomboïdal ou rectangle du chlorure, l'octaèdre aigu o, *fig.* 4, à base carrée, ne dérive pas par une loi simple de ce prisme rectangle représenté *fig.* 6 par les faces h', g' prolongées.

Soient, *fig.* 7, OO′, OE, OI les trois axes ou dimensions moléculaires du cristal qui aboutissent au sommet O dans la *fig.* 6. Si l'on prend sur OE à partir du point O une longueur Oa proportionnelle à OE, et sur OO′ une longueur Ob proportionnelle à quatre fois OO′, on trouvera que la facette parallèle à OI menée par les points a et b fera avec la base du prisme rectangle, *fig.* 6, un angle compris entre 109 et 110 degrés. Or on a vu que l'angle de la face O de l'octaèdre aigu, *fig.* 4, avec la base est égal à 109° 30′. Ceci nous prouve qu'en adoptant les dimensions moléculaires du bichlorure sublimé pour les dimensions du prisme carré de l'iodure rouge, les faces O de celui-ci auraient pour signe $h^{\frac{1}{4}}$.

Il résulte de ce qui précède, que si le bi-iodure jaune de mercure était isomorphe avec le bichlorure de mercure, les deux formes propres à l'iodure de mercure jouiraient des propriétés que nous ont offertes les deux formes des substances dimorphes. Malheureusement cet isomorphisme ne peut être établi avec une entière certitude, parce que l'on ne connaît qu'imparfaitement la forme cristalline de l'iodure jaune. Si nous nous reportons à la *fig.* 6, nous verrons que les faces $\frac{1}{2}m'$ et h' font un angle de 115° 3′. Supposons que les faces h' et $\frac{1}{2}m'$ se développent de manière à faire disparaître deux faces $\frac{1}{2}m'$ opposées. On aura alors un rhombe, *fig.* 8, qui aura les mêmes angles que la base rhombe de l'iodure jaune. C'est là, je pense, ce qui a lieu dans les petites lames rhomboïdales d'iodure jaune, lorsqu'elles se subliment; deux des faces disparaissent par le développement des autres. Il faut remarquer que, d'après

les observations de M. Warrington, il y a dans les cristaux d'iodure jaune un clivage facile parallèle aux faces que je regarde comme supprimées ou au moins rendues microscopiques. Or on sait que toujours les plans de clivage sont parallèles à des faces qui peuvent exister dans le cristal. Je pense, en définitive, que le bi-iodure de mercure jaune est isomorphe avec le bichlorure de mercure. D'ailleurs on peut invoquer, à l'appui de cette opinion, l'isomorphisme généralement constaté entre les combinaisons de même ordre où le chlore remplace l'iode.

Mésotypes et micas.

Je suis très-porté à croire que l'on réunira un jour définitivement les diverses variétés de mésotypes. La mésotype proprement dite cristallise en prisme rhomboïdal droit dont l'angle est de 91° 20′. C'est une forme limite qui peut passer au prisme droit à base carrée ou au prisme oblique à base rhombe très-peu oblique. On rencontre, en effet, des variétés qui ont pour forme primitive ces divers prismes. Il est vrai qu'on a trouvé la composition variable; mais il y a très-longtemps qu'on a émis l'opinion, encore soutenable aujourd'hui, que la chaux unie à l'eau atome à atome pourrait bien être isomorphe avec la soude. De cette manière, la composition devient la même, et on n'a plus qu'une espèce qui serait dimorphe et même trimorphe. Je ne parle pas de l'identité des dimensions des divers prismes. Les facettes des sommets sont inclinées de la même manière à très-peu près dans les diverses variétés.

Les micas à deux axes ont pour forme primitive un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 120 degrés. C'est une forme limite qui peut passer au prisme hexagonal régulier, comme nous en avons eu déjà plusieurs exemples. Alors le cristal est à un axe. Il est probable que beaucoup de micas à un et deux axes sont des variétés d'une même espèce dimorphe.

Sulfotricarbonate de plomb.

Cette espèce minérale, étudiée par MM. Brooke et Haïdinger, est dimorphe. Certains échantillons cristallisent dans le système hexagonal régulier et sont à un axe (Brooke); d'autres sont des prismes obliques à base rhombe, mais dont l'angle des pans est de 120° 20′ et l'angle de la base sur les pans 90° 40′. Cette dernière forme peut passer par une modification sur les arêtes verticales identiques à un prisme hexagonal presque régulier (1).

Sulfate de nickel. — Séléniate de zinc.

Ces deux sulfates sont isodimorphes, et par l'une de leurs formes ils sont isomorphes avec les sulfates de zinc et de magnésie. Il ne s'agit ici que des sulfates à 7HO. La forme ordinaire des cristaux de sulfate de nickel, de sulfate de zinc, etc., est un prisme rhomboïdal droit dont l'angle varie, pour ces diverses substances, de 90° 10′ à 91° 30′. C'est donc une forme limite, et elle peut passer par une faible variation dans les angles des pans au prisme droit à base carrée. C'est, en effet, l'autre forme des cristaux de sulfate de nickel et de séléniate de zinc. M. Mitscherlich, qui a fait de si curieuses et si importantes observations sur les substances dimorphes, a fait voir que les cristaux rhombiques exposés au soleil se transformaient, après quelque temps, en cristaux quadratiques, même assez volumineux pour pouvoir en mesurer les angles.

(1) Les cristaux de sulfotricarbonate de plomb sont des tables minces hexagonales, biselées sur les bords. Tout annonce au premier aspect qu'ils appartiennent au prisme hexagonal régulier. En général, cependant, leur système est celui du prisme rhomboïdal oblique, comme l'attestent les phénomènes optiques. Aussi M. Brooke a-t-il pu être induit en erreur, s'il ne s'est pas assuré directement que ses cristaux étaient réellement à un axe optique. L'École des Mines possède plusieurs échantillons de cette espèce minérale. M. Dufrénoy voulut bien me permettre de les étudier : ils sont tous à deux axes.

Le sulfate de nickel est trimorphe. Il cristallise à la température de 52 degrés et au-dessus en prismes obliques à base rhombe. Il offre alors la même forme que les sulfates de zinc et de magnésie lorsqu'ils cristallisent également au-dessus de 52 degrés. M. Haïdinger, qui le premier a observé ce fait, et M. Mitscherlich, qui l'a étudié de nouveau, ne donnent malheureusement pas les angles de cette troisième forme. J'ai essayé de l'obtenir, mais je n'ai pu me procurer que des cristaux trop petits pour en pouvoir mesurer les angles. Si cette troisième forme ne répond pas à un arrangement moléculaire très-différent de ceux qui correspondent aux deux premières formes, en d'autres termes, s'il y a simplement trimorphisme et non isomérie, je suis persuadé que l'inclinaison de la base sur les pans du prisme oblique ne différera que de 3 ou 4 degrés au plus de 90 degrés. Car ce prisme oblique devra être une forme limite. L'étude de la perte d'eau par exemple, à telle ou telle température, pourra servir à décider s'il y a isomérie, c'est-à-dire changement profond dans l'arrangement moléculaire.

Le rapport de la base à la hauteur dans les sulfates précédents, cristallisés en prismes rhomboïdaux droits, est très-sensiblement égal à $\frac{5}{4}$.

Or, si l'on calcule l'angle que ferait avec la base du prisme une facette dont le signe serait $b^{\frac{1}{3}}$, on trouve 112°38'. L'angle de la base avec la face de l'octaèdre aigu du sulfate de nickel cristallisé dans le système du prisme droit à base carrée, est égal à 110° 40'. La différence de ces deux angles est de 1° 58'. Nous voyons encore ici que les dimensions moléculaires peuvent être regardées comme sensiblement égales, ou du moins sont dans un rapport simple, pour le prisme rhomboïdal et pour le prisme carré droit.

Grenat. — Idocrase.

Tous les minéralogistes allemands et anglais s'accordent pour dire que la composition chimique du grenat et de l'idocrase est la même, et que c'est là un autre exemple de dimorphisme. Chacun sait que le grenat appartient au système cubique, et l'idocrase au système du prisme droit à base carrée. Il y a donc ici dimorphisme avec forme limite; mais il faut, en outre, si les conclusions de ce travail sont justes, que le rapport des dimensions puisse être regardé comme le même dans les deux formes primitives. L'une de ces formes étant le cube, il est nécessaire que dans l'idocrase le rapport de la base à la hauteur soit très-sensiblement égal à 1. Or le rapport admis par les minéralogistes est celui de 25 à 13, ou celui de 12,5 à 13, en donnant le signe b^1 à la face $b^{\frac{1}{2}}$. En d'autres termes, il faut que l'angle de l'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$ soit voisin de l'angle de l'octaèdre régulier. La différence n'est que de 1° 47'.

Chlorure de naphtaline. — Chlorure de naphtaline monochlorée.

Ces substances ont été étudiées avec soin par M. Laurent, qui en a fait connaître aussi les formes cristallines. Je commencerai par décrire ces formes en citant les termes mêmes de son Mémoire.

« *Chlorure de naphtaline.* — Les cristaux formés dans l'éther à 100 degrés sont des prismes courts, obliques, à base rhombe, qui se présentent tantôt avec une modification, tantôt avec une autre. Je les ai toutes réunies dans la *fig.* 9. La forme dominante est le prisme rhomboïdal CBB'. On rencontre toujours les modifications *oo'*, *dd'* et rarement *tt'*, *ss'*, PP', AA'.

AB′	=	109° 0′
CB CB′	=	108.30
CD″ CD‴	=	121.40
DD′	=	118. 0
BD B′D′	=	129.50
CA	=	113. 0
O′A	=	147. 0
tc *t′c*	=	144° environ.

» Malgré ces mesures, malgré la parfaite symétrie des modifications, il me reste des doutes sur le véritable système cristallin de ce corps. Après avoir comparé cette forme avec celle d'un autre composé, j'ai cru devoir prendre de nouvelles mesures; mais elles m'ont conduit aux mêmes résultats. Cependant, parmi les cristaux que j'examinais, j'en ai rencontré deux qui m'ont offert les facettes PP′ et SS′; et les inclinaisons de ces facettes conduisent à un prisme oblique à base oblique :

SP	=	139° 30′
S′P′	=	137.30
SC	=	92. 0
S′C	=	88. 0

» Les mesures ont été prises plusieurs fois et n'ont jamais varié de plus de $\frac{1}{2}$ degré.

CB ne devrait donc pas égaler CB′;
CD″........................ CD‴;
BD........................ B′D′... »

Tout porte à croire que M. Laurent a pris ses mesures sur des cristaux de deux sortes. Les angles CB, CB′,... ne peuvent être égaux comme le fait observer M. Laurent, si

les angles SC et S'C sont différents ; et comme ces derniers diffèrent de 4 degrés si les angles CB et CB' mesurés n'eussent pas été égaux, leur inégalité aurait certainement été manifeste au goniomètre. Aussi, je suis persuadé que si M. Laurent avait mesuré les angles CB, CB' sur les cristaux qui portaient les faces PP', il aurait trouvé CB différent de CB'. Très-probablement CB était égal à CB' dans les cristaux où CS était égal à CS'. En un mot, je prends pour exactes les mesures mêmes de M. Laurent, qu'il a répétées et prises avec soin, comme il le fait remarquer, et j'admets, par suite, que le chlorure de naphtaline est dimorphe, qu'il cristallise en prisme oblique à base rhombe et en prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle. Il est inutile d'ajouter, d'ailleurs, que le dimorphisme existe ici avec forme limite, et que les dimensions ou axes des deux formes cristallines primitives sont sensiblement égales.

Je ferai ici une remarque qui va nous être utile. En donnant à la face o le signe o^1, la face o^2 ferait avec la base C un angle compris entre 129 et 130 degrés.

Chlorure de naphtaline monochlorée.— « Ce chlorure, assez soluble dans l'éther, se dépose de ce liquide sous la forme de prismes droits à base rhombe dont la *fig.* 10 représente la forme dominante :

$$BB' = 109^\circ 45'$$

$$\left.\begin{matrix} AC \\ AC' \end{matrix}\right\} = 115.55$$

$$\left.\begin{matrix} CB \\ CB' \end{matrix}\right\} = 111.25$$

» Quelquefois on rencontre diverses facettes que je réunis dans une seule *fig.* 11 :

MA	=	102° 5′
*x*M	=	2 à 3°
CA	=	115.55
IA	=	140. 0
OA	=	148.35
*y*A	=	151. 0
oB, *o*B′	=	134.50
dd′	=	138.35
C*d*, C*d′*	=	144.30
C*d″*, C*d‴*	=	120. 0

» Le chlorure de naphtaline monochlorée, cristallisé dans l'alcool, possède une forme tout à fait différente de la précédente, et qui appartient au système prismatique oblique à base rhombe :

BB′	=	110° environ.
C*d″*, C*d‴*	=	118 à 119°.
B*d*, B′*d′*	=	127 à 128°... »

Je remarquerai que ces dernières mesures ne sont point assez précises pour que l'on puisse placer cette dernière forme dans le système du prisme oblique à base rhombe, plutôt que dans celui du prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle, si toutefois ces deux prismes étaient très-voisins comme nous en avons eu un exemple dans le chlorure de naphtaline.

M. Laurent place la première forme du chlorure de naphtaline chlorée dans le prisme droit à base rhombe. Mais, en réalité, cette forme peut tout aussi bien appartenir à un prisme oblique à base rhombe dont la face C, placée en avant, *fig.* 10, serait la base; et même, en adoptant

cette manière de voir, le chlorure de naphtaline monochlorée se trouve isomorphe avec le chlorure de naphtaline qui cristallise en prisme oblique à base rhombe. En effet, la face C de derrière, *fig.* 10, fait avec la face C placée en avant un angle égal à 128° 10′. C'est précisément, comme je l'ai observé plus haut, l'angle que la face o^2 ferait avec la base C dans le chlorure de naphtaline, *fig.* 9. Ceci montre bien que l'un des systèmes du chlorure de naphtaline est le prisme oblique à base rhombe; car, s'il est isomorphe avec le chlorure de naphtaline monochlorée, *fig.* 10, il est du même système que ce dernier, et la symétrie des faces, *fig.* 10 et 11, ne permet pas de placer ces formes dans le système du prisme à base de parallélogramme obliquangle.

Quant à la forme, *fig.* 12, il est bien probable maintenant qu'elle est isomorphe avec celle du chlorure de naphtaline qui cristallise en prisme oblique à base de parallélogramme obliquangle.

En résumé, les deux chlorures précédents sont isodimorphes, ce qui nous explique l'observation curieuse de M. Laurent, à savoir, que ces chlorures peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions sans que la forme cristalline change d'une manière sensible. Je reviendrai sur ce fait dans la Note que je publie à la suite de ce travail.

Pyrite. — Acide arsénieux. — Acide titanique.

Parmi les substances dimorphes j'ai cité la pyrite de fer, les acides arsénieux et antimonieux, l'acide titanique. Ni l'une ni l'autre de ces substances ne se prête aux considérations que je développe. Mais il est à remarquer que très-probablement ces substances nous offrent des exemples d'isomérie et non de dimorphisme. Je reviendrai dans un travail spécial déjà commencé, sur l'isomérie des acides arsénieux et antimonieux. La pyrite nous offre à coup sûr un exemple frappant d'isomérie. Chacun sait, en

effet, que la pyrite jaune est inaltérable à l'air; que quand on la trouve transformée, elle est à l'état d'hydrate de peroxyde de fer, tandis que la pyrite blanche s'altère facilement à l'air et donne du sulfate de protoxyde de fer. Pour que deux substances soumises à une action chimique aussi uniforme pour chacune donnent lieu à des résultats si différents, il faut bien qu'il y ait une séparation profonde entre les arrangements moléculaires correspondants. Quant à l'acide titanique, aucun fait ne prouve jusqu'ici son isomérie; je suis seulement porté à l'admettre, parce qu'il ne nous offre pas les relations que j'ai signalées précédemment. Il serait important de constater, par exemple, si chacun de ses états ne correspond pas à une capacité de saturation différente, et s'il n'y aurait pas là un exemple d'isomérie analogue à celui que M. Laurent a fait connaître pour l'acide tungstique des laboratoires.

Conclusions.

J'ai dit, en commençant, qu'il serait prématuré peut-être de généraliser les résultats auxquels conduisent les observations relatives aux substances dimorphes actuellement connues, et de les étendre à toutes celles, très-nombreuses sans doute, dont le dimorphisme sera constaté ultérieurement. J'avoue que cette généralisation est séduisante pour l'esprit, car elle fait disparaître l'anomalie que le dimorphisme apporte aux lois de la cristallisation. Que déduisons-nous, en effet, de ce qui précède : c'est, d'une part, que les deux formes incompatibles d'une substance dimorphe sont voisines l'une de l'autre, et d'autre part, à cause de la relation des faces secondaires, que les dimensions moléculaires, ou axes, qui correspondent à ces formes sont à peu près les mêmes ou peuvent être regardées comme telles. En d'autres termes, les deux arrangements ou équilibres moléculaires qui correspondent aux deux formes sont des équilibres stables voisins l'un de l'autre, quoique

appartenant à deux systèmes différents et forcés d'en subir les lois générales. Ce voisinage leur permet de passer de l'un à l'autre lorsque certaines circonstances, lors de la cristallisation, viennent modifier un peu les forces moléculaires. L'un des équilibres étant bien plus stable que l'autre, en général, on voit souvent l'un d'eux passer à l'autre sans difficulté. Le soufre, le bi-iodure de mercure, les nitrates de potasse et de soude, etc., nous en donnent des exemples.

Les substances dimorphes, dans ma manière de voir, seraient des substances isomères dans lesquelles l'arrangement moléculaire est très-peu différent; aussi les propriétés chimiques ne sont-elles que peu modifiées.

Il est très-probable que dans chaque système, à toute formule chimique d'une substance qui fait partie de ce système répond un équilibre moléculaire plus ou moins stable, mais bien déterminé. Dès lors, qu'une substance soit placée par sa forme à la limite de séparation de deux systèmes, comme tout porte à croire qu'il y a entre la forme et l'arrangement moléculaire une relation très-étroite, il en résultera que l'arrangement ou équilibre moléculaire correspondant à cette substance pourra être très-voisin d'un autre arrangement ou équilibre moléculaire, mais appartenant au système voisin. Et, surtout dans les cas où l'un des équilibres sera par la nature des forces moléculaires en jeu plus stable que l'autre, on verra un passage de l'un à l'autre, ce qui se manifestera à nos yeux par l'incompatibilité des formes cristallines.

La relation que nous avons reconnu exister entre les dimensions, ou axes moléculaires, n'exige pas que l'on conclue à l'égalité des dimensions des molécules physiques dans les deux formes, mais seulement que le rapport de ces dimensions est un nombre entier ou fractionnaire, rationnel et très-simple.

Ce qui précède nous montre que le dimorphisme peut être prévu à l'avance, et qu'il devra être recherché en

général là où il y a forme limite. Beaucoup de substances minérales ont des formes limites sans avoir été encore trouvées dimorphes. Il en de même de plusieurs substances des laboratoires; on peut prédire que c'est parmi elles que l'on rencontrera de nouveaux exemples de dimorphisme, et on peut en outre prédire d'une manière approchée quelle sera l'autre forme, encore inconnue, que ces substances pourront présenter. Je citerai comme substances artificielles dont la cristallisation peut être variée, et où cette recherche sera plus facile, l'hyposulfate de baryte, et surtout le prussiate de potasse. Cette dernière substance, par ses angles et l'allure générale de sa forme ordinaire, est très-voisine du prisme carré droit. Cette substance peut être dimorphe, et elle cristallisera dans ce dernier système, si en effet elle est trouvée dimorphe. Quant aux substances minérales, un grand nombre sont des formes limites.

Note sur un travail de M. Laurent intitulé : Sur l'isomorphisme et sur les types cristallins ;

Par M. L. PASTEUR,

Agrégé préparateur à l'École Normale.

M. Laurent, dans un travail publié en 1845 aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* a émis l'opinion que des substances pouvaient être isomorphes, quoique appartenant à des systèmes différents. Il suffisait que l'une des formes fût limite par rapport à l'autre. Il citait pour exemple les chlorures de naphtaline et de naphtaline monochlorée qui pouvaient s'unir en toutes proportions sans que la forme cristalline cessât d'être voisine de celle de l'un ou de l'autre des deux corps composants. A priori, on pourrait affirmer qu'une telle proposition est impossible si elle devait impliquer cette autre, que des molécules appartenant à deux systèmes différents, quoique très-voisines, peuvent s'associer, se juxtaposer les unes aux autres. Des molécules qui

auraient la forme d'un prisme rectangulaire oblique ne pourraient pas, quelque faible que soit l'obliquité, ne fût-elle que d'une fraction de minute, se juxtaposer à des molécules en prisme rectangulaire droit; car une condition essentielle de la cristallisation, c'est que l'espace soit rempli, c'est qu'il n'y ait pas entre les molécules un vide de dimensions finies. Mais, en admettant l'opinion que j'ai développée précédemment, à savoir, que là où il y a forme limite, le dimorphisme est possible, non-seulement le fait énoncé par M. Laurent est réalisable, mais il est nécessaire. Le chlorure de naphtaline et le chlorure de naphtaline monochlorée, par cela même qu'ils ont des formes limites, sont tous deux dimorphes, ils sont de plus isodimorphes. Lorsqu'on les mêle et qu'on les fait cristalliser ensemble, des molécules de même forme et exactement de même angle sont ou peuvent être en présence : le type chimique est d'ailleurs le même. Nous sommes dans le cas ordinaire de l'isomorphisme, et voilà pourquoi j'ai dit que la proposition de M. Laurent était nécessaire.

J'aurai l'occasion ultérieurement de citer d'autres exemples d'isomorphisme dans des substances dont le système est différent, et j'apporterai des faits de divers ordres à l'appui des considérations que j'ai développées dans ce Mémoire. Les détails de ces faits trouveront mieux leur place dans un travail qui sera publié prochainement.

NOTE SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES;

Par M. A.-C. WOESTYN,

Élève de l'École Normale.

On sait que, pour élever de 1 degré la température de l'ensemble de plusieurs corps, il faut une quantité de chaleur égale à la somme de celles qu'il faudrait pour élever

séparément la température de chacun d'eux de 1 degré; il semble bien évident que si l'on pouvait faire cette expérience sur les dernières parties des corps, il en serait encore de même : or, dans les corps composés, ces dernières parties sont réunies sous l'influence de certaines forces; il n'était donc pas certain, à priori, qu'il en serait encore ainsi. Les déterminations qui ont été faites touchant les chaleurs spécifiques d'un très-grand nombre de corps nous ont permis de mettre en évidence que les forces qui président à la combinaison n'altèrent en rien ce fait, et que l'on peut énoncer la loi suivante :

« La quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température du poids atomique d'un corps composé, est égale à la somme des quantités de chaleur nécessaires pour élever de 1 degré la température des atomes et fractions d'atomes composant l'atome composé. »

De sorte que si l'on désigne par

A, a_1, a_2, a_3, les poids atomiques } du composé et de ses élé-
C, c_1, c_2, c_3, les chaleurs spécifiques } ments;
n_1, n_2, n_3, les nombres qui expriment les fractions d'atomes des éléments qui entrent dans l'atome composé,

de façon que l'on ait $A = a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3 + \ldots$, la loi que nous avons énoncée se pourra formuler de la manière suivante :

$$AC = n_1 a_1 c_1 + n_2 a_2 c_2 + n_3 a_3 c_3 + \ldots.$$

Nous signalerons d'abord l'existence de causes qui empêcheront, dans certains cas, les vérifications de se faire avec la dernière rigueur.

1°. Il faudrait, quand nous considérerons un corps isolément et dans un composé, qu'il fût à des états comparables, c'est-à-dire cristallisé ou compacte dans les deux cas; des expériences ont montré, effectivement, que la capacité calorifique d'un corps variait notablement avec son agrégation.

2°. Certains des corps sur lesquels nous fîmes nos vérifications sont mauvais conducteurs de la chaleur : or on sait que, dans ce cas, la détermination de leur chaleur spécifique comporte plus d'incertitude.

3°. Quelques-uns des corps n'ayant pu être desséchés, d'autres étant volatils, on conçoit que leurs chaleurs spécifiques comportent quelque indétermination.

Le tableau suivant contient les produits correspondants à AC déterminés au moyen de la formule ; à côté se trouvent les mêmes produits, tels qu'ils ont été déterminés directement. Nous avons fait usage de la chaleur spécifique du soufre cristallisé de la nature, qui est presque celle du soufre fondu depuis deux ans.

Sulfures de formule RS.

Noms des sulfures.	Produits donnés par la formule.	Produits trouvés par l'expérience.
Sulfure de fer.......	74,327	73,33
Sulfure de nickel.....	75,890	73,16
Sulfure de zinc......	74,256	74,35
Sulfure de plomb ...	75,377	76,00
Sulfure d'étain.......	77,075	78,34
Sulfure de mercure...	77,879	75,06
Sulfure de cobalt.....	75,198	71,34

Sulfures de formule R^2S^3.

Sulfure d'antimoine...	189,078	186,21
Sulfure de bismuth...	197,258	195,90

Sulfures de formule R^2S.

Sulfure de cuivre....	111,428	120,21
Sulfure d'argent......	112,784	115,86

La vérification est également frappante pour les alliages. M. Regnault avait déjà remarqué que la chaleur spécifique d'un alliage était la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui entrent dans cet alliage.

Noms des alliages.	Prod. donnés par la form.	Prod. trouvés par l'expér.
1 étain, 1 plomb	40,996	41,34
1 plomb, 2 étain	41,112	41,53
1 plomb, 2 antimoine	40,985	40,76
1 bismuth, 1 étain	43,126	41,31
1 bismuth, 2 étain	42,574	42,05
1 bismuth, 2 étain, 1 antimoine	42,167	41,67
1 bismuth, 2 étain, 1 antimoine, 2 zinc	40,953	41,61
1 plomb, 2 étain, 1 bismuth	42,009	45.83

Nous passons aux iodures.

Iodures de formule $R^2 I^2$.

Noms des iodures.	Produits donnés par la formule.	Produits trouvés par l'expérience.
Iodure de cuivre	161,104	162,81
Iodure de mercure	169,704	162,34

Iodures de formule $R I^2$.

Iodure de mercure	127,555	122,54
Iodure de plomb	126,053	119,36

Nous ferons remarquer que si du produit correspondant au deuto-iodure nous retranchons celui qui correspond au proto-iodure, nous trouvons 42,98; ce nombre, comme on le voit, est sensiblement égal au nombre 42,149 trouvé directement pour le produit relatif au mercure.

Pour les autres composés, nous avons été obligé de procéder à un autre mode de vérification, par l'ignorance où l'on se trouve de la chaleur spécifique de quelques-uns des éléments.

Il résulte évidemment de la loi énoncée, que si nous combinons par addition ou soustraction les formules atomiques de différents composés, ainsi que les produits correspondants, les résultats numériques devront être les mêmes quand les formules résultantes seront identiques.

Détermination des produits correspondants à S — O.

Sulfure de plomb — oxyde de plomb = $PbS - PbO$. 5,06

Sulfure de merc. — oxyde de merc. = $HgS - HgO$. 4,32

$\frac{1}{3}$ (Sulfure de bismuth — oxyde de bismuth = $\frac{1}{3}(Bi^2S^3 - Bi^2O^3)$. 5,56

$\frac{1}{3}$ (Sulfure d'antimoine — oxyde d'antimoine) = $\frac{1}{3}(Sb^2S^3 - Sb^2O^3)$.. 4,62

Produits correspondants à $Cl^2 - S$.

Chlor. de plomb—sulfure de pl. = $PbCl^2 - PbS$. . . 39,35

Chlor. de merc.—sulf. de merc. = $HgCl^2 - HgS$. . 42,62

Chlor. de zinc — sulfure de zinc = $ZnCl^2 - ZnS$. . 40,86

Chlor. d'étain — sulfure d'étain = $SbCl^2 - SbS$. . 41,25

Produits correspondants à $Br^2 - Cl^2$.

Bromure de potassium — chlorure de potassium = $K^2Br^2 - K^2Cl^2$. 5,02

Bromure de plomb — chlorure de plomb = $Pb^2Br^2 - PbCl^2$. 5,65

Produits correspondants à $I^2 - Cl^2$.

Iodure de potassium — chlorure de potassium = $K^2I^2 - K^2Cl^2$. 8,19

Iodure de sod. — chlor. de sod. = $Na^2I^2 - Na^2Cl^2$. 5,47

Iodure de mercure — chlorure de mercure = $Hg^2I^2 - Hg^2Cl^2$.. 7,54

Iod. de cuivre — chlor. de cuivre = $Cu^2I^2 - Cu^2Cl^2$. 5,98

Iod. de plomb — chlor. de plomb = $PbI^2 - PbCl^2$.. 7,19

Produits correspondants à $R^2Cl^4 - 2RCl^2$.

Perchl. d'ét. — 2 chlor. d'ét. = $Sb^2Cl^4 - 2(SbCl^2)$ 00,00

Produits correspondants à $SO^3 - CO^2$.

Sulfate de baryte — carbonate de baryte = $SO^3BaO - CO^2BaO$.. 28,55

Sulfate de strontiane — carbonate de strontiane = $SO^3StO - CO^2StO$.................. 30,43

Sulfate de chaux — carbonate de chaux = $SOCaO - CO^2CaO$. 32,92

Produits correspondants à $SO^4 - Cl^2$.

Sulfate de baryte — chlorure de barium $= SO^3 BaO - BaCl^2$ 48,10

Sulfate de strontiane — chlorure de strontium $= SO^3 StO - StCl^2$ 45,31

Sulfate de magnésie — chlorure de magnésium $= SO^3 MaO - MaCl^2$ 49,76

Sulf. de plomb — chl. de pl. $= SO^3 PbO - PbCl^2$. 50,04

Sulf. de soude — chl. de sod. $= SO^3 Nu^2O - Nu^2Cl^2$. 49,24

Sulf. de pot. — chl. de pot. $= SO^3 K^2O - K^2Cl^2$.. 46,21

Produits correspondants à $Cl^2 - O$.

Chl. de merc. — oxyde de merc. $= HgCl^2 - HgO$. 46,94

Chl. de plomb — oxyde de plomb $= PbCl^2 - PbO$. 44,41

Produits correspondants à $Az^2O^5 - SO^3$.

Nitrate de potasse — sulfate de potasse $= Az^2O^5K^2O - SO^3K^2O$.............. 95,09

Nitrate de soude — sulfate de soude $= Az^2O^5Na^2O - SO^3Na^2O$.............. 90,92

Produits correspondants à $Az^2O^5 - CO^2$.

Nitrate de potasse — carbonate de potasse $= Az^2O^5K^2O - CO^2K^2O$.............. 115,45

Nitrate de soude — carbonate de soude $= Az^2O^5Na^2O - CO^2Na^2O$.............. 115,48

Nous pourrions faire encore d'autres vérifications du même genre, et nous reconnaîtrions toujours que, malgré la complication des nombres que nous comparerions, la loi ne serait pas en défaut.

Nous allons chercher maintenant le produit relatif à l'oxygène, au moyen des produits qui se rapportent aux oxydes et aux métaux.

Oxydes de formule RO.

Noms des oxydes.	Produits trouvés pour l'oxygène.
Oxyde de plomb..................	30,293
Oxyde de mercure................	27,661

Oxydes de formule $R^2 O^3$.

Oxyde de fer	28,71
Oxyde d'antimoine	30,15
Oxyde de plomb	28,90
Oxyde de bismuth	29,72
Oxyde d'antimoine	30,15

Oxydes de formule $R O^2$.

Oxyde d'antimoine	27,55

Oxydes complexes.

Oxyde de fer magnétique	30,52

	Détermination par les sels.
$\frac{1}{6}$ (Chlorate de potasse — chlorure de potassium) $= \frac{1}{6}(Cu^2 O^5 K^2 O - Cl^2 K^2)$	26,64

Nous terminerons par la détermination du produit correspondant au chlore, en partant des produits trouvés pour les chlorures et pour les métaux.

Chlorures de formule $R^2 Cl^2$.

Noms des chlorures.	Produits trouvés pour le chlore.
Chlorure d'argent	43,188
Chlorure de cuivre	40,566

Chlorures de formule $R Cl^2$.

Chlorure d'étain	39,122
Chlorure de zinc	38,342
Chlorure de mercure	37,765
Chlorure de plomb	37,351

Chlorures de formule $R^2 Cl^4$.

Chlorure d'étain	39,012

On voit, d'après les tableaux qui précèdent, que les écarts à la loi que nous avons énoncée sont peu considérables, et qu'ils peuvent rentrer dans les limites de ceux

que feraient prévoir les causes d'erreur dont nous avons parlé plus haut.

On avait annoncé que les corps de formules atomiques similaires avaient sensiblement le même produit. Ce fait, s'il était exact, ne serait qu'un accident particulier, qui tiendrait à ce que les produits correspondants aux corps simples sont sensiblement les mêmes; mais il est facile de voir que ce fait est souvent loin d'être vrai, et qu'alors il est complétement dans le sens de la loi, c'est-à-dire que les éléments simples qui ont un produit plus considérable que les autres font jouir les composés où ils entrent de la même propriété par rapport aux corps de formules similaires. Ainsi, le mercure et le bismuth ont des produits plus considérables que les autres corps simples; aussi remarque-t-on que les produits relatifs aux composés où ils entrent sont plus grands que ceux des composés de même formule.

Les nombres donnés par MM. Delaroche et Bérard pour les capacités calorifiques des gaz semblent indiquer que cette loi s'applique également à ces derniers corps.

MÉMOIRE SUR LES SONS PRODUITS PAR LE COURANT ÉLECTRIQUE;

PAR M. G. WERTHEIM.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 1er mai 1848.)

DEUXIÈME MÉMOIRE.

M. Page (1) a constaté le premier, en 1837, qu'une barre de fer rend un son particulier au moment de son aimantation par le courant galvanique, et ce fait a été confirmé depuis par M. Delezenne (2).

(1) *Amer. Journ.*, juillet 1837.

(2) *Bibliothèque universelle*, nouvelle série, tome XVI.

Sans connaître cette découverte, j'ai moi-même publié en 1844 un Mémoire (1) dans lequel je m'occupais de plusieurs questions qui se rattachent intimement à ce sujet; dans ce travail j'ai cherché à démontrer :

1°. Que le courant électrique produit une diminution temporaire du coefficient d'élasticité des conducteurs;

2°. Que l'aimantation est également accompagnée d'une très-petite diminution du coefficient d'élasticité du fer, diminution qui ne disparaît qu'en partie avec l'interruption du courant qui a produit l'aimantation; cet effet ne se manifeste pas instantanément, mais seulement après une action prolongée du courant.

La production du son par le courant extérieur (nous désignerons ainsi un courant qui traverse une hélice dans l'axe de laquelle se trouve une barre ou un fil de fer tendu) a été observée avec beaucoup de précision par M. Marrian (2). Suivant ce physicien, le son produit était identique avec celui qu'on obtenait en frappant la barre à un de ses bouts dans le sens de son axe, tandis qu'un coup frappé latéralement ne produisait rien de semblable.

M. Marrian a également reconnu que d'autres métaux placés dans les mêmes conditions que le fer ne rendaient pas de son, et enfin, que ce son restait le même pour des barres de mêmes dimensions en fer, en acier trempé et en acier préalablement aimanté.

M. Matteucci (3) a répété ces expériences, en opérant soit sur des fils, soit sur des barres de fer, et en recherchant surtout le rapport entre la force du courant et entre l'intensité du son; seulement, M. Matteucci a conservé quelques doutes sur la nature et sur la valeur de ce son.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 610.
(2) L'*Institut*, n° 576.
(3) L'*Institut*, n° 609.

MM. de la Rive (1) et Beatson (2) ont fait, chacun de leur côté, la découverte que le courant transmis, c'est-à-dire passant directement à travers un fil de fer, y produit également un son. Dans un Mémoire postérieur (3), M. de la Rive a décrit en détail une série d'expériences faites avec différentes combinaisons de courants, sur différents métaux et dans des conditions diverses.

Enfin, M. Guillemin (4) a fait connaître une expérience intéressante, qui se rattache tant au sujet en question qu'à mes recherches déjà citées; il a observé qu'un barreau de fer doux entouré d'une hélice, fixé par l'une de ses extrémités en position horizontale, et chargé par l'autre extrémité d'un poids peu considérable, se redresse visiblement au moment où l'on fait passer un courant à travers l'hélice. M. Guillemin attribue ce mouvement à une augmentation temporaire de la force élastique du fer par suite de son aimantation.

A la même époque j'ai présenté à l'Académie une Note succincte (5), dans laquelle, sans entrer dans les détails des expériences, j'ai résumé les résultats que j'avais obtenus et exposé la manière dont pouvait, selon moi, s'expliquer la production du son. Le présent Mémoire contient les développements et les preuves à l'appui des propositions que j'avais émises alors. Il me semble donc inutile de reproduire ici les éléments d'une discussion (6) qui s'engagea à l'occasion de cette Note, et à laquelle prirent part MM. de la Rive, Guillemin et Wartmann; je rappellerai seulement que ce dernier physicien a reconnu, le premier, que la production du son par le courant transmis peut avoir lieu sans que le conducteur oppose aucune résistance sensible au passage du

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 28 avril 1845.
(2) *Electr. Magaz.*, avril 1845.
(3) *Archives de l'Électricité*, n° 17.
(4) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, du 9 fév. 1846.
(5) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, du 23 février 1846.
(6) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, des 9 et 23 mars 1846.

courant : on peut donc produire le son dans une barre aussi bien que dans un fil de fer tendu, et, par conséquent, la chaleur dégagée ne peut jouer qu'un rôle insignifiant dans le phénomène.

Depuis cette époque, M. de la Rive (1) a communiqué à la Société royale de Londres un Mémoire dont une partie traite de ce sujet; après avoir reconnu que le courant transmis seul ne produit pas de son dans des fils d'un métal autre que le fer, M. de la Rive fait connaître un nouvel ordre de faits :

« Tous les conducteurs, lorsqu'ils sont placés sous l'in-
» fluence d'un fort électro-aimant, font entendre, au mo-
» ment du passage d'un courant discontinu, un son très-
» prononcé, analogue à celui de la roue dentée de Savart.
» L'influence du magnétisme sur tous les corps conducteurs
» semble consister à leur imprimer, tant qu'elle dure, une
» constitution analogue à celle que possède naturellement
» le fer; car elle développe chez eux la propriété de rendre
» des sons quand ils sont traversés par des courants discon-
» tinus, sons identiques à ceux que rendent le fer et les
» autres métaux magnétiques sans avoir besoin de l'action
» d'un aimant. »

Enfin nous aurions à mentionner les travaux de MM. Beatson et Joule; mais ces habiles physiciens s'étant surtout occupés du côté mécanique de la question, l'analyse de leurs résultats trouvera sa place naturelle dans la première partie de ce Mémoire.

I. — *Effets mécaniques du courant électrique.*

Si nous pouvons démontrer que le courant, soit extérieur, soit transmis, produit dans le fer un changement de forme brusque, une secousse instantanée; si nous pouvons déterminer suivant quelle direction cet effet mécanique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série; tome XIX, page 377.

a lieu, et si nous pouvons prouver, en outre, que ce même effet, produit dans la même direction par une autre force purement mécanique, fait naître le même son que le courant, alors il sera inutile de rechercher aucune hypothèse particulière pour l'explication du phénomène; car il sera évident qu'il provient des vibrations qui accompagnent chaque changement brusque de forme, et les opinions ne pourront plus différer que sur la manière dont le courant fait naître cette secousse mécanique.

Dans la Note déjà citée, j'avais soutenu l'opinion que le courant, passant par une hélice, pouvait, dans certains cas, produire un véritable allongement ou raccourcissement dans une barre de fer placée dans son centre; voici la disposition des appareils qui ont servi à mes expériences:

Il fallait voir d'abord si une masse de fer non encastrée subit un changement de volume par l'effet seul de son aimantation : un cylindre de fer doux *a*, *Pl. I*, *fig.* 3, de 20 centimètres de longueur sur 2 centimètres de diamètre est renfermé dans une éprouvette à pied *b* d'une capacité peu supérieure au volume du cylindre; cette éprouvette porte une virole qui reçoit, au moyen d'un pas de vis, un couvercle à deux tubulures, dans l'une desquelles se trouve mastiqué un thermomètre sensible *c*, et dans l'autre un tube capillaire *d* ouvert par ses deux bouts; on remplit l'appareil d'eau jusqu'à une certaine hauteur dans le tube capillaire, et on le place au centre d'une forte bobine. Cette expérience n'a donné qu'un résultat négatif : le passage du courant ne produit aucune variation dans le niveau de l'eau; il n'y a donc, par suite de l'aimantation seule, ni changement de volume ni changement de température.

L'expérience a été ensuite disposée de manière à pouvoir observer, sur une barre encastrée, les changements linéaires suivant trois directions perpendiculaires. La barre de fer doux *a*, *fig.* 4, est serrée par le milieu dans un étau *b* : une de ses extrémités est placée au centre d'une bobine *c*,

composée de 1336 mètres de fil de cuivre de $2^{mm},5$ de diamètre; tout l'appareil repose sur une planche de plus de 2 mètres de longueur, munie de vis calantes. Cette planche a, au milieu, une entaille longitudinale dans laquelle glissent les petits supports à vis *d*, et à chaque extrémité une entaille semi-circulaire *e* destinée au mouvement des microscopes A et B.

Chaque lunette, *fig.* 4 et 5, a un grossissement d'environ 20 diamètres, et contient deux fils en croix ; elle pose sur un petit chariot *f*, que l'on fait marcher au moyen de la vis micrométrique à tête graduée *g*; une spirale *h* attachée par un bout à ce chariot et par l'autre au plateau sur lequel il se meut, empêche tout temps perdu dans le mouvement; ce plateau *i* est supporté par deux colonnes *l*, jointes par un axe horizontal *m*; le support coudé *n*, *fig.* 6, qui porte les coussinets de cet axe, est percé de deux trous destinés à recevoir deux boulons, dont l'un, *o*, sert de centre de rotation, tandis que l'autre, *o'*, se meut dans l'entaille semi-circulaire, et peut se fixer dans une position quelconque au moyen de l'écrou *r*.

Par suite de cette disposition, le microscope, placé comme en A, sert à mesurer le déplacement latéral, et il donne le mouvement longitudinal lorsqu'il est comme en B; enfin, en renversant les colonnes, la lunette devient horizontale, et sert à observer les déplacements verticaux.

Les deux bouts de la bobine communiquent avec une pile de Daniell, de 1 à 12 éléments, et un galvanomètre propre à mesurer des courants internes est compris dans le circuit.

Voici maintenant les résultats de ces expériences : la bobine étant placée de manière que son axe coïncide avec celui de la barre, on n'observe pas de mouvement latéral, mais seulement un très-petit allongement ; cet allongement dépasse rarement 0,002 millimètre, et, quoique visible, il n'est presque pas mesurable ; il est le plus prononcé lors-

que la bobine se trouve tout à fait à l'extrémité de la barre, il diminue à mesure qu'on la rapproche du point d'encastrement, et il est probable que, lorsqu'elle est arrivée tout près de ce point, l'allongement se change en un raccourcissement : mais je n'ai jamais pu observer le mouvement dans ce sens avec quelque certitude.

Lorsqu'on déplace la bobine parallèlement à elle-même, de sorte que la barre ne se trouve plus dans son axe, l'allongement subsiste toujours; mais il est accompagné d'un mouvement beaucoup plus considérable dans le sens du rayon de la bobine qui passe par la barre. Il a été facile de mesurer ce mouvement avec différentes intensités du courant, et en plaçant la barre toujours sur le même rayon de la bobine, mais à différentes distances du centre.

Dans le tableau suivant, nous désignerons par

L la longueur de la barre depuis le point d'encastrement jusqu'à son extrémité libre;

L_1 la distance du point d'encastrement au point où la barre s'engage dans la bobine;

b sa largeur;

e son épaisseur;

D la longueur de rayon comprise entre l'axe de la barre et l'axe de la bobine;

I l'intensité du courant, en prenant pour unité celle qui fait dévier de 10 degrés l'aiguille du galvanomètre;

F la flèche mesurée à l'extrémité de la barre;

et soit $f = \frac{F}{I}$ la flèche ramenée à l'unité d'intensité.

La bobine elle-même ayant 25 centimètres de longueur et 18 centimètres de diamètre intérieur, on comprendra facilement, dans chaque cas, la position réciproque de l'hélice et de la barre : toutes les mesures sont données en millimètres.

Tableau n° I. — *Traction latérale.*

D.	1 I.	1 F.	2 I.	2 F.	3 I.	3 F.	4 I.	4 F.	*f.* 1.	*f.* 2.	*f.* 3.	*f.* 4.
	1. Barre de fer. L = 997 ; L_1 = 682 ; *b* = 10 ; *c* = 10.											
0	4,90	0,000	"	"					"	"	"	"
10	5,44	0,082	"	"					0,0151	"	"	"
20	"	0,131	2,36	0,050					0,0241	0,0212	"	"
30	"	0,181	"	"					0,0333	"	"	"
40	5,58	0,298	"	"					0,0534	"	"	"
50	5,30	0,324	2,36	0,199					0,0611	0,0843	"	"
60	"	0,502	"	0,223					0,0947	0,0945	"	"
70	"	0,650	"	0,261					0,1226	0,1106	"	"
80	"	0,788	"	0,280					0,1487	0,1187	"	"
	2. Bande de tôle (placée debout). L = 916 ; L_1 = 616 ; *b* = 12 ; *c* = 3,375.											
0	4,46	0,000	2,65	0,000	1,76	0,000	0,95	0,000	"	"	"	"
10	"	0,535	"	0,254	"	0,161	"	0,096	0,1200	0,0959	0,0915	0,1011
20	"	1,186	"	0,570	"	0,336	"	0,124	0,2659	0,2151	0,1909	0,1305
30	4,68	1,700	"	0,777	1,94	0,476	"	0,210	0,3632	0,2932	0,2454	0,2211
40	"	2,212	2,85	1,081	1,88	0,602	0,90	0,268	0,4726	0,3793	0,3202	0,2978
50	"	2,745	"	1,348	1,76	0,846	0,85	0,305	0,5865	0,4730	0,4807	0,3588
60	"	3,533	2,75	1,640	"	1,020	0,65	0,370	0,7549	0,5964	0,5795	0,5692
70	"	4,161	"	2,080	"	1,296	"	0,476	0,8891	0,7564	0,7364	0,7323
80	4,81	5,121	2,65	2,606	"	1,546	"	0,536	1,0646	0,9834	0,8784	0,8246
	3. Barre de fer. L = 981 ; L_1 = 667 ; *b* = 5 ; *c* = 5.											
0	4,46	0,000	2,45	0,000	1,25	0,000			"	"	"	"
10	"	0,370	"	0,174	"	0,090			0,0830	0,0710	0,0720	"
20	"	0,512	"	0,260	"	0,156			0,1184	0,1061	0,1248	"
30	"	0,689	"	0,426	"	0,252			0,1545	0,1739	0,2016	"
40	"	1,052	2,55	0,574	"	0,304			0,2358	0,2251	0,2432	"
50	4,68	1,362	"	0,706	"	0,360			0,2910	0,2769	0,2880	"
60	"	1,625	"	0,906	1,20	0,370			0,3472	0,3553	0,3083	"
70	"	1,955	2,65	1,074	"	0,430			0,4178	0,4053	0,3583	"
80	"	2,322	"	1,221	"	0,525			0,4961	0,4608	0,4375	"

Les flèches sont donc sensiblement proportionnelles aux intensités; cette proportionnalité n'est pas rigoureusement exacte, car les valeurs de f, surtout dans les expériences sur la bande en tôle, décroissent avec l'intensité du courant, de sorte que la flèche semblerait croître dans un rapport un peu plus grand que l'intensité; mais cette différence peut tenir, soit à ce que le point d'encastrement n'est jamais rigoureusement immobile, soit à ce que la force, au lieu d'être appliquée en un seul point, est répartie sur une certaine étendue de la barre.

Il sera maintenant facile de trouver approximativement pour chaque position de la barre, l'équivalent mécanique de l'unité d'intensité du courant, c'est-à-dire le poids qui, appliqué à l'extrémité de la barre, produirait la même flèche. On calcule ce poids d'après la formule

$$P = \frac{fqbc^3}{4L^3},$$

dans laquelle f, L, b et c ont la même signification que ci-dessus; q est le coefficient d'élasticité, égal à 19000 kilogrammes par millimètre carré pour le fer doux, et P la charge appliquée, dans le sens de l'épaisseur c, au bout de la barre encastrée.

En prenant, par exemple, les positions correspondantes aux valeurs de D = 80 et = 50, on trouve :

NUMÉRO de la barre.	POUR D = 80.		POUR D = 50.	
	f.	P.	f.	P.
	mm	gr	mm	gr
1	0,1337	6,408	0,0727	3,484
2	0,9377	2,673	0,4747	1,493
3	0,4648	1,462	0,2853	0,813

Les forces mécaniques développées dans ces deux positions sont donc :

Pour $D = 80$ :: 100 : 41,71 : 22,81
Pour $D = 50$ :: 100 : 42,82 : 23,34

les masses de fer étant

:: 100 : 40,50 : 25,00.

Les autres valeurs de D donnent des résultats analogues : on peut donc dire, en général, que l'attraction est proportionnelle à l'intensité du courant et à la masse de fer sur laquelle le courant agit.

On voit que les forces mécaniques développées dans ce cas ne sont pas négligeables ; il serait même facile de construire, d'après ce principe, un galvanomètre assez sensible en se servant d'une bobine prismatique et d'une bande de fer large et mince. Ce galvanomètre présenterait plusieurs avantages notables : les déviations seraient proportionnelles aux intensités, et elles seraient indépendantes de toutes les causes de perturbations qui influent sur les galvanomètres ordinaires, telles que les variatious de la force magnétique de l'aiguille, les changements de température, etc.

Quant à la traction longitudinale, il est facile de la rendre visible en faisant reposer la barre par son milieu sur deux rouleaux mobiles autour d'un axe horizontal, tandis que son extrémité s'engage dans l'intérieur de la bobine. Au moment où l'on établit le circuit, la barre est vivement attirée et même projetée dans le sens de l'axe : on peut disposer l'expérience de manière à produire ainsi un mouvement de va-et-vient très-régulier et très-distinct.

J'ai déjà fait remarquer qu'il ne m'a pas été possible de mesurer avec quelque précision l'effet de cette traction longitudinale ; heureusement M. Joule est venu remplir cette lacune.

Ce physicien rappelle (1) qu'en 1841 M. Arstall lui avait communiqué l'idée que le fer pouvait augmenter de vo-

(1) *Philosophical Magasine*, février 1847.

lume par son aimantation. M. Joule s'est convaincu d'abord qu'aucun changement de volume n'avait lieu dans une barre de fer placée dans un tube rempli de liquide. Il a ensuite fait des expériences sur une barre encastrée par un bout et libre par l'autre ; les mouvements de ce dernier ont été observés au moyen d'un système de leviers qui les grossissait dans le rapport de 1 à 3000. M. Joule a trouvé, au moyen de cet appareil, qu'une barre aimantée à saturation s'allongeait de $\frac{1}{720000}$ de sa longueur, et qu'après l'interruption du courant, cet allongement ne disparaissait qu'en partie.

Dans un autre Mémoire (1), M. Joule s'est occupé de l'effet de l'aimantation sur des barres soumises en même temps à l'allongement longitudinal par des charges successivement croissantes : M. Joule trouve que, jusqu'à une certaine charge, l'aimantation continue à produire un allongement ; mais qu'à partir de cette charge, l'allongement se change en raccourcissement. Ainsi, par exemple, pour une barre de fer d'un quart de pouce de diamètre, ce point d'inversion correspond à une charge de 600 livres.

En résumé, M. Joule conclut de ses expériences que le fer et l'acier s'allongent par suite de l'aimantation ; que cet allongement se compose d'une partie temporaire et d'une partie permanente ; que chacune de ces parties est proportionnelle au carré de la force magnétique de la barre ; qu'à partir d'une certaine charge il y a raccourcissement ; que ce raccourcissement est proportionnel à l'intensité du courant multipliée par l'intensité magnétique de la barre ; et, enfin, que l'allongement est probablement produit par les forces attractives et répulsives des molécules de la barre, tandis que le raccourcissement provient de l'attraction de l'hélice sur les molécules magnétiques.

M. Joule fait remarquer combien ces recherches sont délicates, et de combien de précautions il a été obligé de

(1) *Philosophical Magazine*, avril 1847.

s'entourer malgré la sensibilité de ces appareils; et pourtant il reste encore un point obscur. En effet, si indépendamment de l'action mécanique de l'hélice sur le fer, ce dernier subit un allongement moléculaire par le fait seul de son aimantation, on comprend difficilement comment il peut ne pas augmenter de volume; on serait alors obligé de supposer que les lois générales de l'élasticité ne sont plus applicables au fer aimanté.

Les observations deviennent encore plus difficiles lorsqu'il s'agit du courant transmis; cependant M. Beatson (1), après avoir confirmé, au moyen d'un appareil à leviers, les résultats que j'avais obtenus avec le courant extérieur, a observé un effet mécanique analogue par suite du courant transmis; l'allongement, dans ce dernier cas, était bien distinct de celui qui provenait de l'échauffement, et il n'avait lieu d'une manière sensible que dans le fer.

Avant de passer à un autre ordre de faits, je rapporterai encore quelques expériences que j'ai faites dans le but de mieux étudier l'influence de l'aimantation sur l'élasticité.

On a d'abord, ainsi que dans nos premières expériences, employé la traction longitudinale, comme le moyen le plus direct : un fil de fer *a*, *fig.* 7, serré par un de ses bouts dans l'un des deux étaux en bronze *b* d'un sonomètre longitudinal, s'engage dans une hélice *c* de $1^{m},80$ de longueur. Cette hélice est formée par un fil de cuivre de plus de 1 millimètre de diamètre, enroulé en deux couches superposées sur un tube de verre. A l'extrémité de cette hélice se trouve placé le microscope B; le fil passe librement à travers l'autre étau *b'*, sans y être serré, et s'attache ensuite à une corde qui passe sur la gorge d'une poulie *d*, et qui porte le plateau *e* destiné à recevoir les poids.

Après avoir posé une première charge pour redresser le

(1) *Electr. Magaz.*, avril 1846; *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome II, page 113.

fil et pour le maintenir en position horizontale, on ajoute d'autres poids, et on mesure l'allongement élastique avec et sans courant, c'est-à-dire avec et sans aimantation.

Dans le tableau suivant :

d désigne le diamètre du fil ;
p la charge permanente ;
p_1 la charge qui produit l'allongement élastique ;
a cet allongement.

Tableau n° II. — *Expériences d'allongement avec et sans aimantatiou.*

			SANS AIMANT.		AVEC AIMANT.		SANS AIMANT.		AVEC AIMANT.	
d.	p.	p_1.	a.	Moy.	a.	Moy.	a.	Moy.	a.	Moy.
mm	kil	kil	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0,956	5	15	1,824 1,808 1,839 1,847 1,838	1,831	1,843 1,815 1,832 1,844 1,853	1,837	″ ″ ″ ″ ″	″ ″ ″ ″ ″	″ ″ ″ ″ ″	″ ″ ″ ″ ″
0,956	5	20	2,576 2,546 2,538	2,553	2,588 2,597 2,595	2,593	″ ″ ″	″ ″ ″	″ ″ ″	″ ″ ″
2,100	8	60	1,774 1,800 1,800	1,791	1,780 1,764 1,788	1,777	1,786 1,806 1,760	1,784	1,780 1,774 1,776 1,794 1,776	1,780
2,800	27	100	2,002 2,026 2,012 2,024 2,008	2,014	2,038 2,030 2,028 2,030 2,066	2,038	2,026 2,026	2,026	″ ″ ″ ″ ″	″ ″ ″ ″ ″

Ces expériences ne donnent que des différences extrêmement petites ; elles varient de signe probablement selon la position de l'hélice, et sont, pour la plupart, comprises dans la limite des erreurs possibles. Elles démontrent, comme

mes expériences antérieures, que l'aimantation ne produit, dans le premier moment, aucun changement sensible dans l'élasticité du fer, et qu'un très-petit affaiblissement ne se fait sentir qu'après une longue durée de l'expérience. Ce résultat se trouve confirmé par une expérience très-facile à faire : si le coefficient d'élasticité du fer était instantanément changé, le son longitudinal devrait changer aussi d'une manière sensible. Dans le cours de mes expériences j'ai toujours eu soin de prendre, par le frottement, le son longitudinal de chaque fil et de chaque barre avant et pendant l'action du courant, et quoique les courants, et par suite les aimantations aient souvent été très-intenses, je n'ai jamais pu distinguer aucune variation dans le son.

Le coefficient d'élasticité ne change donc pas immédiatement, du moins dans le sens de l'axe de l'hélice. D'un autre côté, en répétant l'expérience de M. Guillemin, j'ai obtenu un résultat très-net et très-constant. Un barreau en fer doux, entouré d'une hélice, encastré par un bout et chargé d'un poids à l'extrémité libre, éprouve une secousse visible au moment du passage du courant, et son extrémité se relève d'une très-petite quantité. Les expériences ont été faites avec une pile de 6 éléments de Daniell.

Dans le tableau suivant :

L_1 désigne la distance du point d'encastrement au point d'application de la charge ;

L la longueur totale du barreau de fer ;

D son diamètre ;

P le poids du barreau avec son hélice ;

f et f_1 les flèches mesurées à l'extrémité libre du barreau avant et pendant son aimantation, en prenant pour point de départ la position du point de repère, sans charge et sans aimantation.

Tableau n° III. — *Expériences de flexion avec et sans aimantation.*

L_1.	FLÈCHES SOUS UNE CHARGE DE									
	0^k		1^k		2^k		3^k		5^k	
	f.	f_1.	f.	f_1.	f.	f_1.	f.	f_1.	f.	f_1.
Barreau n° 1. $P = 1^k,047$; $D = 11^{mm},7$; $L = 810$.										
mm 700	0,00	−0,04	8,83	8,77	18,06	17,96	27,42	27,18	44,71	44,46
"	"	−0,06	8,90	8,77	18,12	17,94	27,45	27,26	44,80	44,51
680	"	−0,04							41,72	41,56
"	"	−0,11							41,58	41,30
"	"	−0,05							41,65	41,38
"									41,31	41,13
"									41,20	41,06
570	"	−0,12	5,28	5,14	10,20	10,12	15,39	15,20	25,60	25,41
"	"	−0,06	5,22	5,14	10,24	10,12	15,41	15,20	25,63	25,41
Barreau n° 2. $P = 0^k,958$; $D = 12^{mm},2$; $L = 500$.										
	0^k		2^k		5^k		$7^k,5$		10^k	
400	0,00	−0,04	2,26	2,18	5,74	5,62	8,84	8,71	12,15	12,00
"	"	−0,05	2,27	2,18	5,76	5,62	8,85	8,70	12,16	12,00

Ce tableau fait voir qu'il y a toujours un redressement par suite de l'aimantation; mais ce redressement ne paraît pas proportionnel à la flèche, ce qui devrait être, s'il provenait d'une augmentation du coefficient d'élasticité : en outre, il a lieu lors même que l'extrémité libre ne porte encore aucun poids. Il est vrai que, dans ce cas, le poids du barreau et de l'hélice constitue une première charge uniformément répartie sur toute la longueur de la barre; mais les flexions produites par une charge ainsi distribuée sont, comme on sait, aux flexions produites par la même charge appliquée au bout libre comme 3 est à 8; le

poids du système équivaut donc, pour le barreau n° 1, à une charge de $0^k,393$; et pour le barreau n° 2, à une charge de $0^k,360$; tandis que les redressements sont déjà de 0,05 en moyenne. On aurait donc par exemple, pour la charge de 10 kilogrammes, un redressement de plus de 1 millimètre, ce qui est loin d'avoir lieu. Peut-être ce phénomène trouvera-t-il son explication dans les changements de forme que le fer subit pendant son aimantation ; il faut remarquer, en outre, que le fer aimanté, ayant cessé d'être un corps homogène, possède probablement deux axes d'élasticité perpendiculaires entre eux. Ce sujet, très-obscur encore, me semble digne de toute l'attention des physiciens.

Il nous suffit, pour l'explication de tout ce qui concerne la production du son, d'avoir démontré :

Que le courant passant à travers une hélice exerce sur une barre, ou sur un fil de fer, placée dans l'intérieur de celle-ci, une traction mécanique que l'on peut considérer comme la résultante d'une composante longitudinale et d'une composante transversale ;

Que la composante transversale, très-sensible lorsque la barre est dans une position excentrique, devient nulle lorsque celle-ci se trouve au centre de l'hélice ;

Que chaque composante est proportionnelle à l'intensité du courant et à la masse du fer ; et enfin,

Que, dans tous les cas, soit avec courant extérieur, soit avec courant transmis, il existe une force agissant mécaniquement dans le sens de l'axe, laquelle doit, par conséquent, produire un son longitudinal, soit qu'elle tende à rallonger, soit qu'elle tende à raccourcir brusquement la barre ; le son transversal, au contraire, ne peut naître que par le courant extérieur, et dans une position excentrique de la barre.

Nous allons maintenant décrire toutes les expériences dans lesquelles nous avons observé la production d'un son,

et l'on verra qu'elles s'expliquent très-facilement par ce qui précède.

II. — *Sons produits par le courant électrique.*

1°. *Courant extérieur.*

Expériences sur des barres. — On se sert avec avantage de l'appareil déjà décrit, *fig.* 4, en le modifiant comme il est indiqué *fig.* 8. La barre *a* étant encastrée par le milieu, on engage chaque moitié dans l'intérieur d'un tube de verre recouvert de deux couches de fil de cuivre, dont l'une est une hélice dextrorsum, l'autre une hélice sinistrorsum. On peut faire passer le courant par chaque couche séparément, ou par les deux couches réunies bout à bout *h*, de sorte que l'effet du courant soit doublé; ou bien faire communiquer sur un même tube l'extrémité de l'une de ces couches avec le commencement de l'autre. Le courant marche alors dans le même sens dans les deux couches, et les effets, étant égaux et de sens contraire, doivent se détruire sensiblement. En réunissant enfin, comme en *i*, le bout de l'une ou de l'autre couche d'un tube avec le bout correspondant ou opposé de l'autre tube, on peut produire sur les deux moitiés de la barre toutes les combinaisons possibles de courants.

Les supports à vis *d* avec leurs fourches servent à mettre la barre au centre des hélices ou dans une position excentrique quelconque. Les tubes en verre étant de 90 centimètres de longueur, tandis que les barres ont une longueur de 2 mètres, on s'arrange de manière que les deux extrémités de la barre dépassent les tubes, et l'on attache à leurs surfaces inférieures deux petits crochets en laiton mince qui servent ici à dessiner les vibrations, et qui, plongés dans du mercure, servent de conducteurs lorsqu'on opère par courant transmis. Dans chaque cas on détermine d'abord le son longitudinal de la barre en la frottant par une de ses extrémités; on fait passer ensuite un courant continu,

et l'on excite de nouveau le son de la même manière pour voir s'il se trouve changé par suite de l'aimantation, et enfin on fait passer le courant d'une manière discontinue. Les interruptions ont été produites de différentes manières, tantôt en ouvrant l'une des pièces de jonction *h*, tantôt au moyen de godets de mercure interposés dans le circuit, tantôt enfin au moyen d'un rhéotome quelconque, placé dans une pièce voisine, afin d'éviter le bruit et les secousses provenant de son mouvement. Ces expériences ont donné les résultats suivants :

La barre étant placée au centre des hélices, le son longitudinal obtenu par frottement reste le même avec ou sans aimantation ; au moment où l'on établit ou interrompt le circuit, on entend un son distinct et métallique indépendant de la vitesse avec laquelle les interruptions se succèdent : ce son est toujours le son longitudinal de la barre, identique avec celui qu'on obtient par le frottement ; seulement il est moins net, et paraît quelquefois un peu plus grave au moment de l'établissement du courant qu'au moment de l'interruption. Cette différence paraît provenir de la même cause que celle de l'intensité des étincelles, c'est-à-dire de ce que l'établissement du courant est moins instantané que l'interruption.

A part cette identité des sons, on peut se convaincre encore de différentes manières que les vibrations se font réellement dans le sens de l'axe. On place, par exemple, au-dessous de la pointe attachée à l'extrémité, une plaque de verre recouverte d'une couche de noir de fumée ; au moment du passage du courant, on la fait glisser légèrement en contact avec cette pointe, suivant une direction perpendiculaire à l'axe de la barre : les vibrations longitudinales se dessinent alors assez nettement pour être visibles au microscope. Enfin, et cette expérience m'a été indiquée par M. Despretz, j'ai pris quatre barres du même fer, et ayant les longueurs de 2^{m}, 1.600, 1.333 et 1^{m} ; ces quatre barres

ont donné successivement, comme cela devait être, le son fondamental, sa tierce, sa quinte et son octave. On aurait donc, en les faisant vibrer en même temps, obtenu un accord parfait bien distinct.

Le son longitudinal est presque toujours accompagné d'un choc et d'un bruit sec qui n'a le caractère d'aucun son musical déterminé, et qui provient évidemment du brusque effort exercé sur le point d'encastrement.

Le résultat reste le même, quelles que soient la forme et les dimensions transversales de la barre; j'ai employé indistinctement des barres à base carrée de 5 et de 10 millimètres de côté, des barres cylindriques de 10 à 17 millimètres de diamètre, et des bandes de tôle de différentes dimensions.

Des barres d'acier donnent également de très-beaux sons. Des barres en zinc, en cuivre, en laiton, en cristal blanc et même en verre bleu, contenant de l'oxyde de cobalt, n'ont donné aucun son, même avec des piles de 20 éléments de Bunsen.

La barre étant placée hors du centre des hélices, le son longitudinal est moins pur, et il est accompagné de vibrations transversales visibles à l'œil nu; mais ces vibrations donnent un son transversal tellement faible, qu'on ne peut le distinguer qu'en appliquant l'oreille contre la planche qui porte l'appareil.

Un même courant passant dans le même sens à travers les deux couches dont chaque hélice est composée, ne produit aucun son.

Le son reste le même, soit que le courant circule dans le même sens, soit qu'il circule en sens opposé autour de chacune des moitiés de la barre, soit enfin qu'il agisse seulement sur une de ces moitiés ou sur une partie quelconque de la barre, pourvu que cette partie soit assez éloignée du point d'encastrement, et que le courant soit assez intense.

Deux courants discontinus, agissant dans le même sens, produisent un son plus intense. Lorsqu'on emploie deux

courants, l'un continu, l'autre discontinu, le son produit par ce dernier est le même que celui qu'on excite par frottement pendant le passage du courant continu.

Expériences sur des fils. — Ces expériences se font avec le sonomètre longitudinal, *fig.* 7; on enlève le plateau *e*; on attache le fil à l'une des chevilles *g*, on lui donne le degré de tension voulu et l'on serre le second étau *b'*. J'ai employé des fils de fer et d'acier de $0^{mm},5$ à 3 millimètres de diamètre; les résultats s'accordent tout à fait avec ceux qu'on obtient avec des barres, et ne s'en distinguent que par les modifications que l'on peut produire en faisant varier leur degré de tension. Tant que la tension est assez forte pour que l'archet promené le long du fil ne fasse entendre que le son longitudinal, sans aucun autre bruit, le son excité par le courant discontinu est aussi tout à fait pur; mais à mesure qu'on diminue la tension, le son longitudinal excité, soit par l'archet, soit par le courant, est accompagné d'autres bruits. Ce n'est pas seulement le son transversal qui coexiste souvent avec le longitudinal, mais encore un bruit de ferraille tout particulier qui semble courir le long du fil, et d'autres bruits difficiles à déterminer, et qui se produisent surtout lorsque les interruptions, et par conséquent les chocs se succèdent rapidement. Dans les fils minces, ces bruits s'observent difficilement, tandis que le son longitudinal y persiste, même avec de faibles tensions. Des fils bien recuits, de 1 millimètre de diamètre, ont donné, en général, les meilleurs résultats.

Le son excité par le courant discontinu ne change pas lorsqu'on établit un autre courant continu, quelle que soit leur direction relative; seulement, ce son est un peu moins clair : l'aimantation agit comme une sourdine, et, les différentes parties de la corde étant maintenues par une traction transversale, les bruits métalliques disparaissent également, ce qui tendrait à prouver qu'ils sont dus à un ballottement transversal.

Deux courants discontinus marchant dans le même sens, leurs effets s'ajoutent, et ils se retranchent l'un de l'autre quand les courants marchent en sens opposé.

Des fils de plomb, d'étain, de zinc, de cuivre, de laiton, d'argent et de platine n'ont donné aucun son.

Expériences sur des plaques.— Une plaque de 20 centimètres de diamètre, en tôle épaisse, est fixée par son centre sur un support qui peut se mettre dans l'intérieur de la grosse bobine, placée verticalement; la plaque est ainsi maintenue au-dessus de la bobine, et aussi près de ses parois que cela se peut sans que ses vibrations en soient gênées. Au moment où l'on fait passer le courant, on entend un choc et un mélange de sons, qui ressemble aux sons d'une cloche ou aux sons que l'on obtient en frottant la circonférence avec l'archet, de manière à produire des vibrations tournantes.

Ces sons ne produisent pas de lignes nodales, ils ne changent pas la disposition de celles que l'on obtient avec l'archet; et lorsque le courant est assez intense, le choc ne fait que projeter une partie du sable vers la circonférence.

En substituant à la plaque de tôle une plaque de fer-blanc très-mince, il est facile de se convaincre qu'il n'y a dans ce cas qu'une forte et brusque attraction de la circonférence de la plaque vers les parois de la bobine : on voit en effet, au moment de l'établissement du courant, cette plaque se recourber sur toute sa circonférence, et se redresser au moment de l'interruption.

2°. *Courant transmis.*

Expériences sur des barres. — Pour ces expériences, on attache, *fig.* 8, un crochet en laiton mince à chaque bout de la barre; ces crochets, ainsi que les fils conducteurs, plongent dans des godets *m* remplis de mercure; toutes les fois qu'on établit ou qu'on interrompt le courant, on entend le son longitudinal. Il faut bien se garder, dans

ces expériences, de confondre le son propre de la barre avec le bruit de l'étincelle, qui se propage, comme tout autre son, avec une grande facilité à travers les conducteurs solides; cette erreur se commet facilement, surtout lorsque la barre ou le fil sont fixés sur une caisse de résonnance.

Pour un même courant, le son devient de plus en plus faible, à mesure qu'on prend des barres d'un plus fort diamètre; ainsi, avec une pile de 6 éléments, une barre de 2 mètres de longueur et de 17 millimètres de diamètre ne rend plus qu'un son extrêmement faible.

Pour une même barre, le son reste le même; mais il diminue d'intensité lorsque le courant, au lieu de passer à travers toute sa longueur, n'en traverse qu'une partie. On peut faire cette expérience en attachant des crochets dans différents points de la barre, comme on voit *fig.* 9: il suffit que les deux crochets soient à une distance de 1 décimètre pour qu'on entende le son, surtout si la partie comprise entre ces crochets est à une certaine distance du point d'encastrement; plus la distance réciproque de ces deux crochets diminue, plus le son s'affaiblit, et enfin il cesse lorsque la barre est traversée par le courant, perpendiculairement à son axe.

Si, d'un autre côté, on rapproche les crochets du point d'encastrement, tout en maintenant leur distance réciproque, le son s'affaiblit également et finit par s'éteindre.

Cette expérience fait voir d'une manière frappante l'analogie entre l'action du courant transmis et celle d'une autre force mécanique, du frottement par exemple; le son produit et la direction de l'impulsion sont les mêmes, et comme pour le frottement, il suffit que le courant agisse sur une certaine étendue de la barre, assez éloignée de son milieu.

Cette expérience me semble démontrer, en outre, que le son n'est pas dû à des vibrations d'une espèce particulière, engendrées par le courant, car ces vibrations ne

pourraient avoir lieu que dans la partie traversée par celui-ci; le nombre de vibrations correspondant au son produit dans chaque cas devrait donc être en raison inverse de la longueur parcourue, tandis qu'en réalité ce nombre de vibrations reste le même, et le son ne change que d'intensité.

Lorsqu'au lieu d'encastrer la barre on la place sur des rouleaux, le son est plus sec et plus faible. Dans ce cas, comme dans le précédent, on n'observe sous le microscope aucun déplacement, aucune attraction vers l'un ou l'autre pôle de la pile; il n'y a là qu'un choc instantané qui produit les vibrations: même en faisant flotter sur du mercure un morceau de liége qui porte un fil de fer recourbé aux deux bouts, on ne remarque aucun mouvement de translation.

Lorsqu'on plonge un bout de la barre dans le mercure, qu'on la tient par le milieu et qu'on appuie l'autre bout contre l'oreille, les vibrations longitudinales sont étouffées, mais on entend toujours le choc.

Lorsqu'on touche directement avec le fil conducteur le bout de la barre, placée sur des rouleaux, on entend très-distinctement le bruit de ferraille dont nous avons déjà parlé; il semble courir le long de la barre, il est indépendant de son diamètre, et il persiste quelquefois pendant plusieurs secondes après l'établissement du courant, tandis que le son longitudinal ne reparaît qu'au moment de l'interruption. Ce bruit se produit surtout lorsqu'on touche la barre avec le pôle positif; il semble donc devoir être attribué à un transport de matière, et il est probablement de l'ordre de ceux qui ont été observés par M. de la Rive dans ses recherches sur le courant voltaïque (1).

Une barre d'acier fait entendre le même son et les mêmes bruits.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* du 27 avril 1846.

Des barres d'autres métaux ne donnent pas de son.

Expériences sur des fils. — Avec des fils de fer ou d'acier de différents diamètres, on obtient le son longitudinal très-pur tant qu'ils sont fortement tendus sur le sonomètre; mais dès qu'on diminue leur tension, le son longitudinal est accompagné des différents bruits déjà décrits.

On peut encore se convaincre par une autre expérience que le passage du courant excite un véritable choc; on prend un long fil de fer dont les deux extrémités sont placées avec le rhéotome dans une pièce voisine: une partie du fil est tendue sur le sonomètre, le reste est flottant; on place ensuite l'oreille en différents points du circuit, et on s'assure d'abord, en frottant un bout du fil contre un corps dur, qu'un bruit même plus intense que celui de l'étincelle ne se propage pas à travers le conducteur.

Mais au moment où le courant passe, on entend dans toutes les parties du circuit un bruit sec, une crépitation semblable à celle de l'étincelle, et qui ne se transforme en un son distinct que dans la partie tendue.

Des fils d'autres métaux, placés dans les mêmes circonstances, ne donnent pas de son.

Avec deux courants transmis, on obtient les mêmes résultats qu'avec un seul, soit qu'ils marchent dans le même sens, soit qu'ils marchent en sens opposé; il n'y a qu'une différence d'intensité.

De même un courant continu parcourant le fil ne produit d'autre effet que de rendre un peu plus grave le son produit par le courant discontinu.

3°. *Courant extérieur et courant transmis.*

a. Courants extérieur et transmis discontinus : son longitudinal très-intense.

b. Courant extérieur continu et transmis discontinu : le son longitudinal est très-clair et très-intense, à peu près

comme celui de l'acier; il est même quelquefois accompagné d'un autre son plus grave.

c. Courant extérieur discontinu et transmis continu : dans des barres ou dans de gros fils, le son reste le même; dans des fils minces, il devient un peu plus grave par l'effet du courant continu. Lorsque les interruptions se succèdent avec rapidité, il semble même y avoir deux sons très-rapprochés l'un de l'autre, ce qui provient de ce que le son qui se produit lors de la fermeture du courant est un peu plus aigu que celui qui correspond à l'interruption.

En résumé, je crois, par ces recherches, avoir établi les propositions suivantes :

1°. Un courant passant à travers une hélice exerce sur une masse de fer placée dans son intérieur, une attraction mécanique identique avec celle que, suivant la découverte de M. Arago, un fil conducteur exerce sur de la limaille de fer.

2°. On peut considérer cette traction comme la résultante de deux forces, l'une longitudinale, l'autre transversale.

3°. Cette traction est proportionnelle à l'intensité du courant et à la masse du fer.

4°. La composante longitudinale peut selon la position de l'hélice tendre à rallonger ou à raccourcir la barre de fer.

5°. Les composantes transversales, dont on peut facilement exprimer en poids l'équivalent mécanique lorsque le fer est dans une position excentrique, se compensent mutuellement lorsque le fer se trouve au centre de l'hélice.

6°. Le courant transmis produit un choc brusque dans le conducteur en fer qu'il traverse.

7°. Il y a une analogie complète entre l'action du courant et celle d'une force purement mécanique agissant dans le même sens.

8°. Tous les sons distincts que l'on peut produire dans des barres, dans des fils ou dans des plaques de fer ou d'acier, soit au moyen d'un seul courant extérieur ou transmis, soit avec deux courants pareils, soit avec une combinaison quelconque de ces deux espèces de courants, trouvent leur explication dans les propositions précédentes.

Mais il y a d'autres questions que je n'ai pu qu'effleurer et qui me semblent présenter un grand intérêt pour la théorie du magnétisme; ce sont les suivantes :

Une masse de fer subit-elle, indépendamment de l'action mécanique de l'hélice, un allongement par le fait seul de son aimantation ?

Le fer aimanté paraît ne plus être un corps mécaniquement homogène; quel est le rapport et la position de ses axes d'élasticité ?

De quelle manière un courant traversant le fer produit-il un choc mécanique ? et cela n'a-t-il pas lieu par l'action mutuelle des molécules aimantées perpendiculairement au courant ?

Quelle est la nature du bruit de ferraille qui se produit quelquefois, soit avec courant extérieur, soit avec courant transmis ?

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES;

PAR M. AUG. CAHOURS.

PREMIER MÉMOIRE.

Action du perchlorure de phosphore sur les aldéhydes et les acides du groupe benzoïque.

J'ai démontré, dans un travail publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* (3e série, t. XXII, p. 369), que la molécule du perchlorure de phosphore, $PhCl^5$, cor-

respond à 8 volumes de vapeur, ce qui est contraire au mode de groupement accoutumé des corps. Pour faire disparaître cette anomalie, j'ai proposé de considérer le perchlorure de phosphore comme une combinaison de protochlorure de phosphore et de chlore à volumes égaux sans condensation; résultat qu'on observe d'ordinaire quand les corps s'unissent volume à volume.

Cette manière d'envisager la constitution du perchlorure de phosphore trouve un appui sérieux dans la façon dont se comporte ce corps avec la vapeur d'eau, l'acide sulfhydrique et le gaz ammoniac. On sait en effet que, dans ce cas, deux molécules de chlore seulement sont éliminées et remplacées par un nombre égal d'équivalents d'oxygène de soufre ou du corps AzH^2.

D'après cette manière de voir, le chlore se trouverait donc sous deux formes distinctes dans le perchlorure de phosphore. Il devenait dès lors intéressant d'examiner l'action de ce corps composé sur des corps hydrogénés autres que l'acide sulfhydrique, l'eau, l'ammoniaque. Les matières organiques renfermant presque toutes de l'hydrogène, je me suis proposé d'étudier l'action du perchlorure de phosphore sur ces produits, en ayant soin de choisir des séries de corps analogues, afin de pouvoir déduire de cette action même quelque chose de général.

De toutes les substances organiques, les plus simples étant les carbures d'hydrogène, j'ai dû porter tout d'abord mon attention sur eux; or ces substances n'éprouvent aucune altération de la part du perchlorure de phosphore : tels sont du moins les résultats que m'ont présentés la benzine, le cumène, le retinaphte, la naphtaline. Les corps formés de carbone et d'hydrogène seulement semblent donc n'éprouver aucune altération de la part du chlore contenu dans le perchlorure de phosphore, l'affinité de ce corps pour le protochlorure étant sans doute plus forte que la résistance à vaincre pour détruire l'équilibre de la molécule

organique. Des expériences antérieures ayant démontré que l'alcool et ses congénères étaient attaqués avec énergie par le perchlorure de phosphore avec formation de chlorure d'éthyle et de composés analogues, il devenait important de rechercher à quelle cause il faut attribuer la différence du mode d'action du perchlorure de phosphore sur les corps qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et sur ceux qui renferment, outre ces éléments, de l'oxygène.

Les aldéhydes et les acides volatils qui leur correspondent, formant des séries parfaitement tranchées, j'ai commencé cette étude par l'examen de l'action du perchlorure de phosphore sur les aldéhydes et les acides du groupe benzoïque. Ce sont les résultats de cette étude que je vais exposer successivement dans ce premier Mémoire.

Action du perchlorure de phosphore sur l'hydrure de benzoïle.

Dès qu'on met le perchlorure de phosphore en présence de l'hydrure de benzoïle, il s'établit une réaction des plus vives, et la matière s'échauffe assez fortement pour qu'une portion distille. Si l'on place quelques charbons sous la cornue qui contient le mélange, on en détermine bientôt l'ébullition, et l'on peut facilement condenser le produit de la distillation dans un récipient refroidi. Le liquide, ainsi recueilli, ne présente pas de point d'ébullition fixe, ce dont il est facile de s'assurer en le distillant de nouveau, en ayant soin de plonger la boule d'un thermomètre au milieu du liquide. On voit, en effet, qu'il commence à bouillir vers 108 degrés, tandis que les dernières portions ne distillent que vers 208 degrés.

Le liquide qui bout entre 108 et 112 degrés forme environ le quart du produit total : c'est une substance parfaitement homogène. Le reste du liquide étant traité par l'eau, s'échauffe fortement, et son volume diminue d'une manière très-notable. Lorsque l'eau pure n'exerce plus d'ac-

tion sur ce résidu huileux, on le traite par une lessive concentrée de potasse, puis de nouveau par de l'eau pure; on le distille enfin après l'avoir laissé digérer pendant vingt-quatre heures sur du chlorure de calcium fondu pour le débarrasser de l'eau qu'il pourrait contenir. Ainsi purifié, ce liquide bout régulièrement entre 206 et 208 degrés, présentant ainsi les caractères d'un composé bien défini.

Dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'hydrure de benzoïle, il se forme donc deux produits bien distincts : l'un qui bout entre 108 et 110 degrés, l'autre qui bout entre 206 et 208 degrés. J'ai successivement examiné ces deux produits, je les ai soumis à l'analyse, et je suis arrivé aux résultats suivants:

Le liquide qui bout vers 110 degrés est incolore, très-limpide; il possède une odeur forte et suffocante. Sa densité a été trouvée égale à 1,673, à la température de 14 degrés. Il disparaît promptement au contact de l'eau, en dégageant beaucoup de chaleur et donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide phosphorique. Cette substance présente donc les propriétés et les réactions du chloroxyde de phosphore découvert par M. Wurtz; elle en possède également la composition, ainsi que le démontrent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},500$ d'un premier échantillon m'ont donné 1,394 de chlorure d'argent, soit 0,3412 de chlore.

II. $0^{gr},850$ de matière m'ont donné 0,862 de phosphate de plomb sec, soit 0,386 d'acide phosphorique anhydre, ou 0,171 de phosphore.

III. $0^{gr},450$ d'un second échantillon m'ont donné 1,262 de chlorure d'argent, soit 0,309 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Phosphore..	»	20,12		Ph..	400,0	20,75
Chlore.....	68,22	»	68,64	Cl^3..	1327,8	68,87
Oxygène...	»	»	»	O^2...	200,0	10,38
					1927,8	100,00

J'ai, de plus, déterminé la densité de vapeur de ce produit; j'ai obtenu les résultats suivants:

Température de l'air...........	11°
Température de la vapeur........	211°
Excès de poids du ballon.	$0^{gr},596$
Capacité du ballon.............	219^{cc}
Baromètre......................	0,760
Air restant....................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 6,979, et par suite, pour la densité cherchée, 5,372; le calcul donnerait 5,324.

Le liquide le plus volatil qui prend naissance dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'hydrure de benzoïle est donc du chloroxyde de phosphore.

Le liquide le moins volatil purifié par le procédé que j'ai décrit plus haut, possède les propriétés suivantes : il est limpide, incolore; son odeur, assez faible à froid, devient forte et pénétrante dès qu'on l'échauffe un peu; sa vapeur est très-irritante. Il bout à 206 degrés; sa densité est de 1,245 à la température de 16 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther : une dissolution concentrée de potasse n'exerce aucune action sur lui, même à chaud. Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque avec beaucoup d'énergie; il se produit du chlorure de potassium, et une matière qui cristallise en écailles nacrées d'un blanc éclatant, sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},451$ d'un premier échantillon m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,153 d'eau et 0,866 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},527$ du même produit m'ont donné 0,181 d'eau et 1,009 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},429$ du même produit m'ont donné 0,767 de chlorure d'argent, soit 0,188 de chlore.

IV. $0^{gr},504$ d'un second échantillon m'ont donné 0,164 d'eau et 0,954 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},485$ du même produit m'ont donné 0,871 de chlorure d'argent, soit 0,213 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	52,36	52,21	»	52,41	»
Hydrogène.....	3,76	3,81	»	3,61	»
Chlore.......	»	»	43,80	»	43,92

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{6} Cl^{2}.$$

En effet, on a :

C^{14}............	1050,0	52,26
H^{6}............	75,0	3,72
Cl^{2}............	885,0	44,02
	2010,0	100,00

J'ai pris, en outre, la densité de vapeur de ce produit, afin de contrôler la formule précédente; j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de l'air............	16°
Température de la vapeur.......	260°
Excès de poids du ballon........	$0^{gr},440$
Capacité du ballon.............	173^{cc}
Baromètre....................	0,753
Air restant....................	0

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 7,339, et par suite, pour la densité cherchée, 5,649.

Le calcul donnerait, en supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, le nombre 5,595.

Une seconde détermination effectuée à la température de 275 degrés m'a donné 5,625, nombre également très-rapproché de celui que fournit la théorie.

Ce composé ne diffère, comme on le voit, de l'huile d'amandes amères, qu'en ce que les deux molécules d'oxygène qu'elle renferme se trouvent remplacées par deux molécules de chlore. Je désignerai ce nouveau produit sous le nom de *chlorobenzol*.

L'action exercée par le perchlorure de phosphore sur l'hydrure de benzoïle est donc des plus nettes; elle peut se formuler de la manière suivante :

$$PhCl^5 + C^{14}H^6O^2 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^6Cl^2.$$

J'ai dit plus haut que le chlorobenzol était vivement attaqué par une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, en donnant naissance à un produit blanc nacré, avec formation de chlorure de potassium. L'eau qui dissout cette dernière substance sans toucher à la première, permet d'en opérer facilement la séparation. Ce nouveau produit, peu soluble dans l'alcool froid, se dissout assez bien dans l'alcool bouillant; aussi ce dernier l'abandonne-t-il presque en entier sous forme d'écailles brillantes, à mesure qu'il se refroidit. Ce composé fond à la température de 64 degrés, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Il bout à une température beaucoup plus élevée en se colorant et éprouvant une décomposition partielle. L'acide nitrique, même étendu, l'attaque avec violence, en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à une matière cristallisée en écailles jaunes, brillantes, qui se dissout dans les alcalis.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},400$ de matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,180 d'eau et 1,006 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},516$ du même produit ont donné 0,229 d'eau et 1,299 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},325$ du même produit ont donné 0,615 de sulfate de baryte, soit 0,0845 de soufre.

IV. $0^{gr},509$ d'un second échantillon ont donné 0,230 d'eau et 1,289 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	68,58	68,65	»	69,05
Hydrogène.....	4,99	4,92	»	5,01
Soufre.........	»	»	26,00	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{6} S^{2}.$$

En effet, on a :

C^{14}............	1050,0	68,89
H^{6}............	75,0	4,92
S^{2}............	400,0	26,19
	1525,0	100,00

Si l'on met en regard la composition de ce produit et celle de l'essence d'amandes amères, on voit que ces deux composés ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que les deux molécules d'oxygène de ce dernier se trouvent remplacées par deux molécules de soufre; en conséquence, je désignerai ce produit sous le nom de *sulfobenzol*.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque.

Lorsqu'on met en présence de l'acide benzoïque bien sec et du perchlorure de phosphore, il ne se produit rien à froid, même lorsqu'on emploie les deux corps en poudre; mais dès qu'on élève un peu la température, une réaction très-vive se manifeste, de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance, et si l'on opère dans un appareil distilla-

toire, on peut facilement recueillir dans le récipient un liquide fumant, très-acide et présentant une grande limpidité. Le produit ainsi recueilli est complexe, il renferme du chloroxyde de phosphore, du chlorure de benzoïle et l'excès du perchlorure de phosphore employé, ce qu'il est facile de reconnaître en le soumettant à une nouvelle distillation. En effet, le point d'ébullition, placé d'abord vers 109 degrés, finit par s'élever jusqu'à 200 degrés. La portion recueillie entre 109 et 112 degrés est du chloroxyde de phosphore pur, ainsi que je m'en suis assuré par l'analyse et la densité de vapeur. Les portions qui distillent entre 195 et 200 degrés sont presque entièrement formées de chlorure de benzoïle. Pour débarrasser ce composé d'un peu de perchlorure de phosphore et de chloroxyde qu'il pourrait retenir, on le traite par de petites quantités d'eau froide qui décompose rapidement ces derniers, et n'agit pas sensiblement sur le chlorure de benzoïle. On soutire alors ce dernier avec une pipette, on le fait digérer sur des fragments de chlorure de calcium récemment fondu, puis on le distille. Ainsi préparé, ce produit bout à 196 degrés; sa densité est de 1,250 à la température de 15 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},660 d'un premier échantillon m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,206 d'eau et 1,437 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},366 du même produit m'ont donné 0,117 d'eau et 0,799 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},353 du même produit m'ont donné 0,361 de chlorure d'argent, soit 0,088 de chlore.

IV. 0^{gr},534 d'un second échantillon m'ont donné 0,174 d'eau et 1,167 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},509 du même échantillon m'ont donné 0,523 de chlorure d'argent, soit 0,128 de chlore.

VI. $0^{gr},750$ d'un troisième échantillon m'ont donné 0,237 d'eau et 1,636 d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},446$ du même produit m'ont donné 0,140 d'eau et 0,973 d'acide carbonique.

VIII. $0^{gr},494$ du même produit m'ont donné 0,511 de chlorure d'argent, soit 0,125 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Carbone.....	59,40	59,53	»	59,64	»	59,44	59,59	»
Hydrogène...	3,46	3,54	»	3,60	»	3,51	3,48	»
Chlore......	»	»	24,93	»	25,14	»	»	25,30
Oxygène.....	»	»	»	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{5} Cl O^{2}.$$

En effet, on a :

C^{14}............	1050,0	59,83
H^{5}............	62,5	3,56
Cl.............	442,6	25,22
O^{2}............	200,0	11,39
	1755,1	100,00

Afin de contrôler la formule précédente, j'ai pris la densité de vapeur d'un des échantillons soumis à l'analyse ; j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de l'air..........	16°
Température de la vapeur.....	254°
Excès de poids du ballon......	$0^{gr},390$
Capacité du ballon...........	183^{cc}
Baromètre.................	0,747
Air restant................	1^{cc}

On déduit de là, pour le poids du litre, le nombre 6,479, et par suite, pour la densité cherchée, 4,987.

Le calcul donne, en supposant que la formule précédente représente 4 volumes de vapeur, le nombre 4,901.

L'analyse et la densité de vapeur s'accordent donc à démontrer que le composé qui prend naissance dans l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de l'acide benzoïque est du chlorure de benzoïle. Pour rendre la démonstration plus complète, j'ai étudié l'action comparative de mon produit et du chlorure de benzoïle obtenu par le procédé de MM. Liebig et Wöhler; j'ai obtenu, comme on va le voir, des résultats entièrement identiques.

Exposé au contact de l'air humide, le liquide précédent s'altère promptement, en donnant de l'acide chlorhydrique et de beaux cristaux, qui, purifiés, donnent à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},496$ de matière m'ont donné 0,227 d'eau et 1,250 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},532$ du même produit m'ont donné 0,244 d'eau et 1,339 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	68,76	68,64	C^{14}..	1050,0	68,85
Hydrogène..	5,08	5,09	H^{6}..	75,0	4,91
Oxygène....	»	»	O^{4}..	400,0	26,24
				1525,0	100,00

Ce produit possède donc, comme on voit, la composition de l'acide benzoïque; il en offre, en outre, toutes les propriétés.

Mis en contact avec de l'alcool concentré, le liquide obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque s'échauffe fortement en dégageant des vapeurs acides; de l'eau ajoutée à la liqueur détermine la séparation d'une huile incolore, pesante, douée d'une odeur aromatique. Celle-ci, purifiée par des lavages avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure; séchée sur du chlorure de calcium, puis distillée sur du massicot, présente les pro-

priétés suivantes : liquide incolore; odeur aromatique; densité, 1,050 à 15 degrés; point d'ébullition, 209 degrés. Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},448$ de matière m'ont donné 0,271 d'eau et 1,179 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},488$ du même produit m'ont donné 0,299 d'eau et 1,286 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	71,80	71,82	C^{18}..	1350,0	72,00
Hydrogène..	6,71	6,82	H^{10}..	125,0	6,67
Oxygène....	21,49	21,36	O^{4}..	400,0	21,33
	100,00	100,00		1875,0	100,00

J'ai de plus déterminé la densité de vapeur de ce produit, ce qui m'a conduit au nombre 5,259. Le calcul donne pour l'éther benzoïque, le nombre 5,240.

Traité par le gaz ammoniac sec, le produit de la réaction de $PhCl^{5}$ sur l'acide benzoïque donne du sel ammoniac, ainsi qu'une substance qui présente les propriétés et la composition de la *benzamide*. Par son contact avec l'aniline, il s'échauffe fortement en donnant de la benzanilide.

Les expériences que nous venons de rapporter, démontrent donc de la manière la plus nette, que le produit de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque est du chlorure de benzoïle identique à celui qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans de l'hydrure de benzoïle.

La réaction peut s'expliquer facilement au moyen de l'équation suivante :

$$PhCl^{5} + C^{14}H^{6}O^{4} = ClH + PhCl^{3}O^{2} + C^{14}H^{5}ClO^{2}.$$

L'acide benzoïque donnant, par son contact avec le per-

chlorure de phosphore, une réaction si nette, je me proposai d'examiner l'action du même réactif sur des composés dérivés de l'acide benzoïque par la substitution de certains corps à une portion de l'hydrogène qu'il renferme. J'en ai choisi trois, savoir : le benzoate de potasse, l'éther benzoïque et l'acide nitrobenzoïque.

Avec le benzoate de potasse pur et sec, il se produit une action très-énergique à chaud; il passe à la distillation un liquide complexe formé de chloroxyde de phosphore et de chlorure de benzoïle, tandis qu'il reste comme résidu dans la cornue du chlorure de potassium pur.

Le benzoate de potasse se comporte donc comme l'acide benzoïque cristallisé.

Quant à l'éther benzoïque et au benzoate de méthylène, les choses ne se passent plus de la même manière, et l'action du perchlorure de phosphore sur ces produits est entièrement nulle; ainsi, j'ai distillé à plusieurs reprises du perchlorure de phosphore et de l'éther benzoïque, et j'ai obtenu un liquide au sein duquel le perchlorure de phosphore cristallise par refroidissement. Ce mélange, traité par l'eau, se décompose en donnant des acides chlorhydrique et phosphorique, et laisse un résidu qui, purifié par des lavages convenables, présente la composition et les propriétés de l'éther benzoïque. Il est donc bien démontré, par là, que dans ce contact ce produit n'a éprouvé aucune altération.

L'acide nitrobenzoïque est, au contraire, vivement attaqué, et donne, comme nous allons le voir, des produits analogues à ceux que donne l'acide benzoïque lui-même.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide nitrobenzoïque.

Le perchlorure de phosphore n'agit point à froid sur l'acide nitrobenzoïque; mais dès qu'on élève suffisamment la température, une action très-vive se manifeste. Si l'on

chauffe au moyen de quelques charbons le vase qui contient le mélange, on peut recueillir dans un récipient un liquide jaunâtre dont le point d'ébullition varie de 108 à 270 degrés. Si l'on met à part les dernières portions qui distillent, qu'on traite ce produit par l'eau froide, et qu'après l'avoir fait digérer sur du chlorure de calcium on le distille de nouveau, on obtient finalement un liquide jaunâtre bouillant entre 265 et 268 degrés, dont la densité est plus grande que celle de l'eau. Ce corps est insoluble dans l'eau. Exposé à l'air humide, il s'altère peu à peu, en donnant de l'acide chlorhydrique et de fort beaux cristaux d'acide nitrobenzoïque. Une lessive concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition, en donnant du chlorure de potassium et du nitrobenzoate de potasse.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. 0gr,825 de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,181 d'eau et 1,359 d'acide carbonique.

II. 0gr,581 du même produit m'ont donné 0,117 d'eau et 0,952 d'acide carbonique.

III. 0gr,392 du même produit m'ont donné 0,295 de chlorure d'argent, soit 0,072 de chlore.

IV. 0gr,435 du même produit m'ont donné 27 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de 0,762, le gaz étant saturé d'humidité.

V. 0gr,500 d'un second échantillon m'ont donné 0,104 d'eau et 0,834 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	44,91	44,78	»	»	45,48
Hydrogène....	2,46	2,27	»	»	2,29
Chlore........	»	»	18,40	»	»
Azote.........	»	»	»	7,39	»
Oxygène......	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^4 Cl Az O^6.$$

En effet, on a :

C^{14}...........	1050,0	45,25
H^4.........	50,0	2,15
Cl...........	442,6	19,08
Az...........	177,0	7,63
O^6..........	600,0	25,89
	2319,6	100,00

Ce composé ne serait donc autre que du chlorure de benzoïle, dans lequel une molécule d'hydrogène aurait été remplacée par de la vapeur hypo-azotique. Le gaz ammoniac sec attaque ce produit, en donnant une masse solide qui se dissout assez facilement dans l'eau bouillante, et s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles jaunes déliées. Cette substance est probablement la benzamide nitrée obtenue récemment par M. Field, en soumettant le nitrobenzoate d'ammoniaque à l'action d'une chaleur ménagée.

Action du perchlorure de phosphore sur l'huile de cannelle et sur l'acide cinnamique.

L'huile de cannelle est vivement attaquée par le perchlorure de phosphore ; du gaz chlorhydrique se dégage en abondance, et le mélange prend bientôt un aspect visqueux. Si l'on soumet ce dernier à la distillation, il ne passe qu'une très-faible quantité de liquide, la matière se boursouffle considérablement, et donne une grande quantité d'un charbon caverneux. Cette réaction, comme on le voit, est loin d'être nette ; aussi n'ai-je pas cherché à la poursuivre plus loin, en raison du prix élevé de l'huile de cannelle.

Si la réaction du perchlorure sur ce produit est complexe, il n'en est plus de même lorsqu'on remplace cet

aldéhyde par l'acide qui lui correspond, l'acide cinnamique. L'acide cinnamique se comporte avec le perchlorure de phosphore comme l'acide benzoïque : la réaction est des plus nettes, il se dégage beaucoup de gaz chlorhydrique, il reste dans la cornue un résidu à peine sensible, et le produit condensé qui est complexe, se compose de deux substances distinctes : l'une, la plus volatile, est du chloroxyde de phosphore; la seconde, qui à l'état de pureté bout à 262 degrés, ne diffère, sous le rapport de la composition de l'hydrure de cinnamyle, qu'en ce que 1 molécule d'hydrogène est remplacée par 1 molécule de chlore. Ce corps est à l'essence de cannelle purifiée ce qu'est le chlorure de benzoïle à l'huile d'amandes amères : c'est donc le *chlorure de cinnamyle*, substance qui n'avait pu être obtenue jusqu'à présent.

Le chlorure de cinnamyle s'obtient pur, en mettant à part les portions de liquide qui distillent entre 250 et 265 degrés, les traitant par de petites quantités d'eau froide, séchant ensuite l'huile décantée sur du chlorure de calcium et la distillant de nouveau.

Ainsi purifié, le chlorure de cinnamyle est un liquide légèrement ambré, bouillant entre 260 et 262 degrés. Sa densité est de 1,207 à la température de 16 degrés. Exposé au contact de l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et de très-beaux cristaux d'acide cinnamique.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},745$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,272 d'eau et 1,765 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},522$ du même produit m'ont donné 0,185 d'eau et 1,235 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},496$ du même produit m'ont donné 0,435 de chlorure d'argent, soit 0,106 de chlore.

IV. 0gr,506 d'un second échantillon m'ont donné 0,184 d'eau et 1,200 d'acide carbonique.

V. 0gr,500 du même produit m'ont donné 0,434 de chlorure d'argent, soit 0,106 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	64,60	64,51	»	64,67	»
Hydrogène....	4,05	3,93	»	4,03	»
Chlore.......	»	»	21,60	»	21,20
Oxygène......	»	»	»	»	»

et conduisent à la formule

$$C^{18}H^{7}Cl\,O^{2}.$$

En effet, on a :

C^{18}...........	1350,0	64,90
H^{7}...........	87,5	4,20
Cl............	442,6	21,28
O^{2}...........	200,0	9,62
	2080,1	100,00

Lorsqu'on verse de l'alcool sur ce produit, le mélange s'échauffe fortement ; en y ajoutant de l'eau, il se sépare une huile pesante qui possède les propriétés et la composition de l'éther cinnamique, ainsi qu'on en peut juger par l'analyse suivante :

I. 0gr,500 de matière ont donné 0,310 d'eau et 1,372 d'acide carbonique.

D'où l'on tire :

		Théorie.		
Carbone......	74,82	C^{22}.....	1650,0	75,00
Hydrogène....	6,88	H^{12}....	150,0	6,82
Oxygène......	18,30	O^{4}.....	400,0	18,18
	100,00		2200,0	100,00

Traité par le gaz ammoniac sec, le chlorure de cinna-

myle donne du sel ammoniac, ainsi qu'une matière blanche solide qui se dissout dans l'eau bouillante, et qui se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles déliées, analogues à la benzamide.

Le chlorure de cinnamyle s'échauffe fortement par son contact avec l'aniline; on obtient une matière solide qui, purifiée par des lavages sucessifs avec de l'eau pure et alcaline, se dissout facilement dans l'alcool à chaud, et s'en sépare par le refroidissement, sous forme de fines aiguilles. Ce corps fond à une température peu élevée; chauffé plus fortement, il passe en entier à la distillation. Une lessive alcaline l'attaque à peine, même à chaud. Distillé avec de l'hydrate de potasse, il se décompose en régénérant de l'acide cinnamique et de l'aniline.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,273 d'eau et 1,474 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},444$ du même produit m'ont donné 0,244 d'eau et 1,311 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},502$ du même produit m'ont donné 27 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de $0^{m},763$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone....	80,39	80,52	»	C^{30}..	2250,0	80,66
Hydrogène..	6,06	6,20	»	H^{13}..	162,5	5,83
Azote......	»	»	6,41	Az..	177,0	6,35
Oxygène...	»	»	»	O^{2}...	200,0	7,16
					2789,5	100,00

C'est donc le correspondant de la benzanilide; nous le désignerons sous le nom de *cinnanilide*.

Distillé à plusieurs reprises sur du cyanure de potassium

ou sur du cyanure de mercure, le chlorure de cinnamyle s'altère; il se produit du chlorure de potassium ou du chlorure de mercure, et l'on obtient un liquide qui brunit assez promptement à l'air. Ce composé renferme encore du chlore dont je n'ai pu le débarrasser complétement; néanmoins il est facile de voir, ainsi que je l'ai constaté par l'analyse, que ce corps ne serait autre chose que le cyanure de cinnamyle. Exposé à l'air, il s'altère promptement; il se forme, dans ce cas, de l'acide cyanhydrique et de l'acide cinnamique.

I. $0^{gr},550$ de matière m'ont donné 0,220 d'eau et 1,470 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},348$ du même produit m'ont donné 22 centimètres cubes d'azote à la température de 12 degrés et sous la pression de 0,758, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	Théorie		
Carbone....	72,23	»	C^{20}....	1500,0	76,35
Hydrogène..	4,39	»	H^{7}....	87,5	4,45
Azote.......	»	7,44	Az....	177,0	9,01
Oxygène....	»	»	O^{2}....	200,0	10,19
				1964,5	100,00

Bien que les résultats des analyses soient loin de s'accorder avec les nombres théoriques, l'existence du cyanure de cinnamyle paraît au moins fort probable.

Action du perchlorure de phosphore sur l'essence de cumin et l'acide cuminique.

Le perchlorure de phosphore agit vivement sur l'essence de cumin; à peine les deux corps sont-ils en présence, qu'il se développe beaucoup de chaleur. Le mélange, soumis à la distillation, ne laisse qu'un résidu très-faible; le produit condensé dans le récipient renferme deux substances : l'une, qui bout vers 111 degrés, n'est autre que du chloroxyde de

phosphore; l'autre, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé, renferme du carbone, de l'hydrogène et du chlore. Ce dernier produit peut être séparé du chloroxyde, en mettant à part tout ce qui distille entre 250 et 265 degrés; traitant ce liquide par de l'eau pure, puis par une dissolution étendue de potasse. Quand ce contact a été suffisamment prolongé pour détruire les dernières traces de chloroxyde de phosphore, on lave de nouveau la matière avec de l'eau pure, puis on la sèche sur du chlorure de calcium; enfin on la distille.

Ainsi purifiée, la nouvelle substance est liquide, incolore, très-limpide; son odeur forte rappelle celle des produits chlorés de cette espèce. Elle bout entre 255 et 260 degrés. Sa densité est plus grande que celle de l'eau. Insoluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Une dissolution de potasse paraît ne lui faire éprouver aucune altération. Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque; il se forme du chlorure de potassium, ainsi qu'un produit visqueux d'une odeur désagréable.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},520$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,290 d'eau et 1,147 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},315$ du même produit m'ont donné 0,437 de chlorure d'argent, soit 0,107 de chlore.

III. $0^{gr},496$ d'un second échantillon m'ont donné 0,269 d'eau et 1,089 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},559$ du même produit m'ont donné 0,308 d'eau et 1,230 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},355$ du même produit m'ont donné 0,498 de chlorure d'argent, soit 0,122 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	60,15	»	59,87	60,00	»
Hydrogène....	6,19	»	6,02	6,11	»
Chlore.......	»	33,96	»	»	34,40

et s'accordent avec la formule

$$C^{20} H^{12} Cl^2.$$

En effet, on a :

C^{20}.............	1500,0	59,16
H^{12}.............	150,0	5,92
Cl^2.............	885,2	34,92
	2535,2	100,00

Ce composé, que je désignerai sous le nom de *chlorocuminol*, ne diffère, comme on le voit, de l'essence de cumin, qu'en ce que 2 molécules d'oxygène qu'elle renferme se trouvent remplacées par 2 molécules de chlore. La réaction peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$C^{20} H^{12} Cl^2 + Ph Cl^5 = Ph Cl^3 O^2 + C^{20} H^{12} Cl^2.$$

L'essence de cumin, homologue de l'essence d'amandes amères, se comporte donc avec le perchlorure de phosphore de la même façon que cette dernière. Nous allons voir que, de son côté, l'acide cuminique donne des résultats analogues à ceux que fournit l'acide benzoïque.

L'acide cuminique et le perchlorure de phosphore réagissent l'un sur l'autre à une température qui ne dépasse pas 50 ou 60 degrés; de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance, et si l'on distille le mélange, on recueille dans un récipient un liquide complexe, formé de chloroxyde de phosphore et de chlorure de cumyle. On purifie ce dernier en mettant à part tout ce qui distille entre 250 et 260 degrés, traitant le liquide par l'eau froide, le séchant sur du chlorure de calcium fondu récemment, et le distillant ensuite.

Ainsi purifié, le chlorure de cumyle est un liquide incolore très-mobile, dont la densité est de 1,070 à la température de 15 degrés. Il bout entre 256 et 258 degrés. Exposé à l'air humide, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide cuminique; cette transformation est beaucoup plus rapide lorsqu'on fait bouillir ce corps avec une dissolution de potasse. Il s'échauffe fortement par son contact avec l'alcool concentré. De l'eau, ajoutée au mélange, en sépare une huile plus légère que l'eau qui, purifiée, possède la composition et les propriétés de l'éther cuminique :

I. $0^{gr},412$ d'un premier échantillon m'ont donné 0,236 d'eau et 0,994 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},477$ du même produit m'ont donné 0,266 d'eau et 1,152 d'acide carbonique.

III. 0,521 du même produit m'ont donné 0,420 de chlorure d'argent, soit 0,103 de chlore.

IV. $0^{gr},482$ d'un second échantillon m'ont donné 0,260 d'eau et 1,160 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},522$ du même échantillon m'ont donné 0,425 de chlorure d'argent, soit 0,103 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.......	65,77	65,85	»	65,63	»
Hydrogène....	6,35	6,18	»	5,98	»
Chlore........	»	»	19,70	»	19,72
Oxygène......	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{20}H^{11}ClO^{2}.$$

En effet, on a :

C^{20}.............	1500,0	65,79
H^{11}.............	137,5	6,03
Cl.............	442,6	19,41
O^{2}.............	200,0	8,77
	2280,1	100,00

Traité par le gaz ammoniac sec, ce composé donne naissance à du sel ammoniac et à de la cuminamide, substance qui a été obtenue dans ces derniers temps, d'une part, par M. Dumas, en traitant l'éther cuminique par l'ammoniaque; et, de l'autre, par M. Field, en soumettant à l'action d'une chaleur graduée le cuminate d'ammoniaque.

Le chlorure de cumyle s'échauffe fortement par son contact avec l'aniline. Il se produit un composé qui, purifié par des lavages avec une eau alcaline, et par une ou deux cristallisations dans l'alcool, dans lequel il est peu soluble, se présente sous la forme de longues aiguilles satinées, analogues, par l'aspect, à l'acide benzoïque.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},549$ de ce produit m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,353 d'eau et 1,617 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},503$ du même produit m'ont donné 0,318 d'eau et 1,482 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},610$ du même produit m'ont donné 31 centimètres cubes d'azote à la température de 9 degrés, et sous la pression de 0,756, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone....	80,32	80,34	»	C^{20}..	2400,0	80,28
Hydrogène..	7,14	7,01	»	H^{17}..	212,5	7,11
Azote......	»	»	6,08	Az..	177,0	5,92
Oxygène....	»	»	»	O^2..	200,0	6,69
					2989,5	100,00

C'est donc l'homologue de la benzanilide; nous le désignerons, en conséquence, sous le nom de *cumanilide*.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzilique.

Le perchlorure de phosphore agit vivement à chaud sur l'acide benzilique; il se dégage, dans toutes ces réactions, beaucoup de gaz chlorhydrique, et l'on recueille un liquide incolore formé de deux substances distinctes, dont l'une bout vers 110 degrés, et n'est autre que du chloroxyde de phosphore, tandis que l'autre ne distille qu'à une température supérieure à 250 degrés. Ce dernier produit, étant purifié par des lavages à l'eau froide, par une digestion sur du chlorure de calcium, puis par la distillation, se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur forte, plus pesant que l'eau, et bouillant vers 270 degrés. Exposé au contact de l'air, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzilique. Une dissolution concentrée de potasse caustique l'attaque très-rapidement à chaud, en donnant du chlorure de potassium et du benzilate de potasse. L'ammoniaque et l'aniline donnent, par leur contact avec cette substance, des produits cristallisables que je n'ai point examinés, et dont on peut facilement prévoir la composition.

Soumis à l'analyse, ce produit m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},426$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,168 d'eau et 1,068 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},488$ du même produit m'ont donné 0,201 d'eau et 1,224 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},458$ du même produit m'ont donné 0,262 de chlorure d'argent, soit 0,0642 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone	68,36	68,41	»
Hydrogène	4,38	4,58	»
Chlore	»	»	14,00
Oxygène	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{28} H^{11} Cl O^{4}.$$

En effet, on a :

C^{28}	2100,0	68,18
H^{11}	137,5	4,46
Cl	442,6	14,35
O^{4}	400,0	13,01
	3080,1	100,00

Ce composé n'est donc autre que l'homologue du chlorure de benzoïle; nous le désignerons sous le nom de *chlorure de benzile.*

Le perchlorure de phosphore attaque vivement la benzoïne; il se produit du chloroxyde de phosphore et des produits qu'il m'a été impossible de purifier : les résultats obtenus dans cette circonstance sont complexes et ne présentent aucune netteté.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide anisique.

L'acide anisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore; du gaz chlorhydrique se dégage en abondance, et l'on obtient un liquide complexe qui se compose de chloroxyde de phosphore et d'un corps dont le point d'ébullition est très-élevé. Pour obtenir ce dernier à l'état de pureté, on met à part tout ce qui a distillé entre 250 et 270 degrés, puis on soumet le liquide ainsi recueilli aux traitements dont nous avons parlé pour la purification des chlorures de benzoïle, cumyle, etc., obtenus par une méthode semblable.

A l'état de pureté, ce corps est liquide, incolore; son odeur est très-forte; sa densité est de 1,261, à la température de 15 degrés. Il bout à 262 degrés. Il s'altère rapidement lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air humide, en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide anisique. L'alcool s'échauffe fortement par son contact avec ce corps, en

donnant de l'éther anisique. L'esprit-de-bois se comporte d'une manière analogue.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},599$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,230 d'eau et 1,233 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},523$ du même produit m'ont donné 0,202 d'eau et 1,076 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},525$ du même produit m'ont donné 0,453 de chlorure d'argent, soit 0,100 de chlore.

IV. $0^{gr},482$ d'un second échantillon m'ont donné 0,189 d'eau et 0,985 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},595$ du même échantillon m'ont donné 0,512 de chlorure d'argent, soit 0,125 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	56,13	56,09	»	55,94	»
Hydrogène	4,26	4,28	»	4,35	»
Chlore	»	»	20,95	»	21,01
Oxygène	»	»	»	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{16}H^{7}ClO^{4}.$$

En effet, on a :

C^{16}	1200,0	56,33
H^{7}	87,5	4,10
Cl	442,6	20,78
O^{4}	400,0	18,79
	2130,1	100,00

Ce composé présentant à l'égard de l'acide anisique, sous le rapport des propriétés et de la composition, des relations analogues à celles qui existent entre le chlorure de benzoïle et l'acide benzoïque, nous lui donnerons le nom de *chlorure d'anisyle*.

Traité par le gaz ammoniac sec, le chlorure d'anisyle s'échauffe fortement et se transforme en une matière solide soluble dans l'alcool, qui se dépose par l'évaporation spontanée sous forme de beaux prismes.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,271 d'eau et 1,163 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},509$ du même produit m'ont donné 41 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de 0,7325, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux résultats suivants :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone....	63,43	»	C^{16}.....	1200,0	63,51
Hydrogène..	6,01	»	H^{9}.....	112,0	5,95
Azote......	»	9,48	Az	177,0	9,36
Oxygène....	»	»	O^{4}......	400,0	21,10
				1889,5	100,00

C'est donc l'analogue de la benzamide; nous le désignerons sous le nom d'*anisamide*. Ce composé peut encore s'obtenir en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther anisique.

Le chlorure d'anisyle s'échauffe fortement lorsqu'on le mêle avec de l'aniline; on obtient, par la réaction de ces deux corps, une masse solide qui, purifiée par des cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles fines; soumis à une douce chaleur, il se sublime sous forme d'aiguilles blanches très-brillantes.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},603$ de matière m'ont donné par la combustion avec l'oxyde de cuivre 0,317 d'eau et 1,640 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},525$ du même produit m'ont donné 0,278 d'eau et 1,419 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},599$ du même produit m'ont donné 33 centimètres

cubes d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	74,16	73,71	»	C^{28}...	2100,0	73,96
Hydrogène.	5,83	5,87	»	H^{13}...	162,5	5,72
Azote.....	»	»	6,44	Az...	177,0	6,23
Oxygène...	»	»	»	O^{4}...	400,0	14,06
					2839,5	100,00

C'est donc le correspondant de la benzanilide; nous le désignerons en conséquence sous le nom d'*anisanilide*.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'hydrure d'anisyle; il se dégage beaucoup de gaz, le mélange s'épaissit, l'on ne peut condenser qu'une très-faible quantité de produits liquides, et bientôt le résidu de la cornue se prend en une masse solide noire, analogue à la poix; le liquide condensé renferme du chloroxyde de phosphore et une huile neutre d'une forte odeur térébenthinée. Je n'ai pu malheureusement me la procurer en quantité suffisante pour l'étudier et la soumettre à l'analyse.

L'acide nitro-anisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore à l'aide de la chaleur; il se produit du chloroxyde de phosphore, ainsi qu'un liquide d'un jaune foncé, bouillant à une température très-élevée, se décomposant à l'air en acides chlorhydrique et nitro-anisique, et donnant naissance à de l'éther nitrasinique par son contact avec l'alcool. D'après ces caractères, il est probable que le composé qui se produit dans cette circonstance, est l'homologue de celui qui se forme par l'action réciproque de l'acide nitrobenzoïque et du perchlorure de phosphore.

Si l'on jette un regard attentif sur les résultats consignés dans ce Mémoire, on voit que les composés qui se groupent autour du type benzoïque donnent, par leur contact

avec le perchlorure de phosphore, des résultats entièrement comparables et d'une parfaite netteté.

En représentant par $C^m H^n O^2$ et $C^{m'} H^{n'} O^4$ } les aldéhydes à 2 ou 4 atomes d'oxygène appartenant à ce groupe,

et par $C^m H^n O^4$ et $C^{m'} H^{n'} O^6$ } les acides qui leur correspondent,

on voit que ces différents composés perdent toujours, par la réaction, du perchlorure de phosphore, 2 molécules d'oxygène, qui prennent la place de 2 molécules de chlore, servant ainsi à transformer le perchlorure de phosphore en chloroxyde; quant aux deux molécules de chlore éliminées, elles peuvent, ou prendre la place des deux molécules d'oxygène enlevées, ou provoquer dans la molécule restante un phénomène de substitution ordinaire.

Ainsi, on a :

$$C^{14}H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^6Cl^2;$$

hyd. de benzoïle — chlorobenzol

$$C^{14}H^6O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{14}H^5ClO^2 + ClH;$$

acide benzoïque — chlorure de benzoïle

$$C^{16}H^8O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{16}H^7ClO^4 + ClH.$$

acide anisique — chlorure d'anisyle

Le perchlorure de phosphore tendant dans toutes ces réactions à passer à l'état de chloroxyde, on comprend dès lors l'inactivité de cette substance lorsqu'on la met en présence des carbures d'hydrogène. Mais le perchlorure de phosphore agit-il sur tout composé renfermant de l'oxygène? Non, il n'en est pas ainsi, et l'expérience nous apprend que, parmi ces derniers, il n'y a que ceux qui renferment l'oxygène sous une certaine forme, qui puissent être attaqués. Ainsi, prenons comme exemple l'acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$, nous avons vu que le perchlorure de phosphore l'attaquait à l'aide d'une douce chaleur, et que lorsque les matières étaient employées en proportions convenables, la

transformation en chloroxyde de phosphore et chlorure de benzoïle était complète.

Supposons l'acide benzoïque ainsi formulé :

$$C^{14}H^5O^3,HO.$$

Si nous faisons agir sur lui l'acide nitrique fumant, nous obtenons un nouveau produit, l'acide nitrobenzoïque, que nous pourrons formuler

$$\begin{matrix}C^{14}H^4O^3,HO\\(AzO^4)\end{matrix},$$

qui ne diffère du précédent qu'en ce que 1 molécule d'hydrogène se trouve remplacée par 1 molécule de vapeur hypoazotique. On comprend dès lors que l'action du perchlorure de phosphore sur ce composé devra être analogue à celle qu'il exerce sur l'acide benzoïque; c'est ce que l'expérience confirme: mais devra-t-il en être de même lorsque nous remplacerons l'acide benzoïque par son éther, que nous devions formuler

$$C^{14}H^5O^3,C^4H^5O.$$

La molécule d'eau se trouvant ici remplacée par une molécule d'éther, on comprend que la réaction doive être différente, et, en effet, l'expérience nous apprend que l'on peut distiller un mélange de ces deux corps sans qu'il y ait aucune action réciproque.

Or, le perchlorure de phosphore étant facilement attaqué par la vapeur d'eau, on comprend que les corps oxygénés qui renferment de l'oxygène et de l'hydrogène sous cette forme, devront être attaqués de préférence à tout autre, si toutefois ce ne sont pas les seuls. Ainsi, le perchlorure de phosphore et l'acide sulfurique anhydre sont sans action l'un sur l'autre; il n'en est plus de même lorsqu'on remplace l'acide anhydre par l'acide au maximum de concentration SO^3,HO.

L'éther bien pur et privé d'eau n'est pas attaqué par le perchlorure de phosphore, même à l'aide de la chaleur; l'alcool, au contraire, est très-vivement attaqué par ce réac-

tif, il y a formation de chloroxyde de phosphore et d'éther chlorhydrique :

$$C^4H^6O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^4H^5Cl + ClH.$$

Or devrons-nous écrire :

Alcool...... $C^4H^6O^2 = C^4H^4, 2HO$;
Éther...... $C^4H^5O = C^4H^4, HO$.

Mais alors pourquoi y aurait-il inactivité dans le cas de l'éther? L'équivalent d'oxygène contenu dans ce dernier ne doit pas être évidemment sous la même forme que le second équivalent d'oxygène qui est contenu dans l'alcool; résultat qui ressort, du reste, d'une foule d'expériences faites par d'autres chimistes. Ainsi, le chlore, en agissant sur l'éther, produit, comme l'ont observé MM. Regnault et Malaguti, des phénomènes de substitution régulière; tandis qu'en agissant sur l'alcool, il donne naissance à des résultats beaucoup plus complexes, l'eau de l'alcool intervenant pour produire des phénomènes d'oxydation.

Quoi qu'il en soit, le perchlorure de phosphore est un agent précieux qui, par son contact avec un grand nombre de substances organiques, produit tout à la fois des phénomènes de désoxydation et de substitution, et permet ainsi de réaliser la formation de produits qu'on ne saurait se procurer quelquefois par d'autres voies; tels sont les chlorures de cinnamile, de benzile, etc.

Ces différents composés, traités par des cyanures, des sulfures, abandonnent leur chlore, qu'ils échangent contre du cyanogène ou du soufre, donnant ainsi naissance à des combinaisons correspondantes.

Enfin, en faisant agir l'aniline sur tous ces homologues du chlorure de benzoïle, je me suis procuré de nouvelles anilides correspondant à la benzanilide par la composition et l'ensemble des propriétés.

Dans un prochain Mémoire, je ferai connaître les résultats de l'action du perchlorure de phosphore sur les aldéhydes et les acides de la série acétique.

DE L'ABSENCE DU CUIVRE ET DU PLOMB DANS LE SANG;

Par M. MELSENS,
Correspondant de l'Académie royale de Belgique.

En 1843, le docteur N. Guillot et moi, nous avons proposé l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections chroniques provenant d'intoxications par les composés métalliques vénéneux; nos expériences portaient surtout sur les maladies produites par le mercure et le plomb.

Je rencontrai de grandes difficultés lorsque je voulus étudier si, sous l'influence de l'iodure de potassium, le plomb s'éliminait de l'économie par les urines et par les matières fécales, si le sang, etc., des individus affectés contenait du plomb, et je fus forcé d'abandonner le travail, après avoir été jeté dans le doute de toutes les façons, accusant tour à tour mes réactifs, mes vases, mes filtres, mes malades, etc., etc.

J'étais bien décidé cependant à reprendre ces travaux lorsque je serais placé dans des circonstances favorables.

Quelques mots suffisent pour faire comprendre sur quels faits et sur quelles hypothèses nous nous étions fondés pour proposer l'emploi de l'iodure de potassium pour guérir les maladies métalliques chroniques.

Les iodures alcalins, même les autres sels haloïdes, y compris les cyanures, ont la propriété de s'unir très-aisément avec les iodures ou les sels des métaux des dernières sections. Les matières organiques azotées n'empêchent pas ces combinaisons; on prouve très-aisément, pour le mercure par exemple, que l'iodure de potassium dissout à l'instant le précipité d'albumine et de sublimé. L'iodure de potassium passe avec la plus grande rapidité dans l'urine. Notre médication avait donc pour but de *rendre solubles les composés métalliques que l'économie pouvait garder*, en

les associant à un corps que l'économie élimine avec la plus grande facilité.

Si, sous l'influence de l'administration de l'iodure de potassium, les composés de plomb rendus solubles s'éliminent, par les émonctoires de l'économie, à l'état de sels doubles ou triples et solubles, si c'est surtout dans l'urine qu'il faut les chercher pour résoudre la question chimique, il est nécessaire, pour qu'une question de cette nature soit abordable, que le plomb n'intervienne pas comme élément nécessaire dans les phénomènes qui se passent dans le sang, ou qu'on ait bien déterminé d'avance comment et en quelle quantité il s'élimine. Pour arriver à une conclusion au sujet des idées que nous avons émises, M. Guillot et moi, il faut que cette question soit résolue; ou mieux : les poisons métalliques ne doivent intervenir que d'une façon difficilement pondérable dans les phénomènes normaux de la vie.

La présence ou l'absence de petites quantités de cuivre et de plomb dans les organes, dans le sang, ont été admises et rejetées par les expérimentateurs; ils sont assez connus pour que je puisse me passer de les citer.

Dans ces derniers temps, M. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 41) a rappelé l'attention sur ce sujet, en publiant des résultats, en bloc, d'analyses des matières minérales du sang. Il pense avoir prouvé l'existence de la silice, du manganèse, du cuivre et du plomb dans le sang normal.

J'accorderais volontiers la présence de la silice et du manganèse; je demanderai cependant au savant chimiste par quel procédé il a déterminé que ses verres sont absolument inattaquables sous l'influence du chlore humide, de l'acide chlorhydrique qui se forme dans la réaction du chlore sur le sang, du sel ammoniac, des phosphates acides, etc.?

Avant d'admettre la présence, ou mieux, les quantités

de manganèse que M. Millon indique, il devra prouver que ses verres ne cèdent rien au chlore, à l'eau de chlore neutre, à l'eau de chlore acide résultant de la réaction de ce gaz sur le sang; on aura le droit de lui demander quelles précautions il prend pour laver ce gaz, car le chlorure de manganèse ne se transporte-t-il pas assez loin dans le chlore?

Ordinairement l'eau de chlore contient des traces de manganèse si elle est un peu ancienne; l'eau du flacon laveur en contient souvent, même lorsque toute projection paraît impossible.

Quelque minimes que soient ces traces, toujours est-il qu'elles pourraient s'ajouter au produit final.

La présence de la silice et du manganèse dans le sang n'a aucune importance pour les recherches auxquelles je faisais allusion en commençant; mais, avant d'admettre les données de M. Millon, il faudra faire des recherehes dans cette direction, et connaître surtout les détails complets des procédés dont il fait usage pour arriver au dosage de ces matériaux dans le sang.

Voyons maintenant ce qu'il faut penser de la présence du cuivre et du plomb dans le sang normal, et qu'on me permette, dès l'abord, de poser les conclusions auxquelles je suis arrivé dans mes expériences : *il m'a été impossible de découvrir soit du plomb, soit du cuivre dans le sang.*

Ces expériences ont été faites sur le sang de :

9 femmes, 4 hommes, 1 chien, 7 chevaux.

Le hasard pourrait-il intervenir dans ce résultat négatif? Je l'ignore, mais cela paraît peu probable.

On verra du reste, plus loin, que je pense pouvoir assurer que si le sang contenait des traces de ces métaux, je les aurais très-probablement découvertes.

Pour des recherches aussi délicates que celles dont il s'agit, quand dans 1 kilogramme de sérum, additionné de 3 kilogrammes d'eau, sans compter celle qui sert au lavage du pro-

duit de l'action du chlore ; quand on doit faire passer ces 5 ou 6 kilogrammes de matière par une série d'opérations telles que celles qui sont décrites dans la Note de M. Millon, et qu'on a la prétention de doser comme résultat définitif de toutes ces opérations, 3 milligrammes de cuivre et de plomb, on doit, ce me semble, prendre les précautions les plus minutieuses, et l'exagération serait permise. Aucune précaution particulière n'est indiquée dans la Note de M. Millon.

Je crois donc, avant de donner les détails de mes expériences, devoir indiquer les précautions que j'ai toujours cru devoir prendre pour éviter de doser dans le sang, des matériaux que les réactifs, etc., pourraient y apporter accidentellement :

1°. Je recevais, *et toujours moi-même*, le sang dans des capsules de porcelaine de Sèvres, lavées à l'eau régale et à l'eau distillée.

2°. Quand on défibrinait le sang, il était battu avec un petit balai fait de baguettes de verre, lavées à l'eau régale.

3°. On n'opérait jamais que dans des capsules de porcelaine pour les traitements par le chlore.

4°. Le tube abducteur du chlore était en verre blanc infusible.

5°. J'exigeais la plus grande propreté pour les carrelets ; les entonnoirs de porcelaine, de verre, étaient toujours lavés avec le plus grand soin, d'abord isolément ; ils subissaient un second lavage lorsqu'on lavait le filtre.

6°. A chaque nouvelle distillation d'eau, on s'assurait de la pureté absolue de cette eau.

7°. On faisait souvent des réactions à blanc avec les réactifs ; lorsque dans les opérations je n'obtenais ni les réactions du cuivre ni celles du plomb, je m'assurais qu'en ajoutant des traces de leurs sels, je parvenais toujours à les découvrir.

8°. Le chlore, avant d'arriver dans le sang, était lavé

dans un grand flacon contenant de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique.

9°. On ne se servait jamais d'aucun filtre, soit de papier blanc ordinaire, soit de papier Berzelius, soit de toile, sans l'avoir d'abord lavé à l'ammoniaque, à l'eau régale, à l'eau de chlore acide.

Je les regarde toutes comme étant toujours indispensables.

On me dira que, parmi ces précautions, plusieurs paraissent inutiles; mais on m'accordera au moins que, s'il y en a trop, on est certain d'en avoir pris assez.

Je passe à la description des expériences.

Douze cents grammes de sang veineux de cheval sont défibrinés, délayés dans 4 litres d'eau, puis traités par un courant de chlore. Le liquide filtré qui provient du traitement par le chlore est évaporé à siccité; le résidu est calciné avec beaucoup de précaution, par du nitrate de potasse dans une capsule d'argent pur.

Le liquide alcalin filtré donne un léger précipité noir par l'hydrogène sulfuré. Ce précipité est dû à une trace d'argent sans autre métal.

La portion insoluble est traitée par l'eau régale. L'hydrogène sulfuré produit un léger dépôt dans le liquide filtré; il est dû à une trace d'argent; au moins je ne puis, au chalumeau, constater dans cette trace que je recueille sur un filtre, ni les réactions du cuivre, ni celles du plomb.

On voit que cette manière d'opérer est mauvaise; quant à la présence du cuivre qui, ici, aurait dû se déceler, puisque la capsule avait été attaquée, je dois dire que celle dont je me suis servi est fabriquée avec de l'argent pur; au moins en dissolvant une petite quantité d'argent de cette capsule, ne retrouve-t-on pas de cuivre.

L'expérience précédente ne doit être considérée que comme un très-mauvais essai : aussi la pulpe humide pro-

venant du traitement du sang par le chlore a-t-elle été desséchée, puis incinérée au moyen de l'acide sulfurique concentré; le charbon sulfurique, peu chauffé, a été repris par l'acide chlorhydrique, et la dissolution filtrée, évaporée et reprise par l'eau, a été ensuite soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré. Après vingt-quatre heures, il s'était formé un léger précipité qui, recueilli sur un filtre et divisé en deux, a été essayé au chalumeau pour cuivre et plomb, sans pouvoir y déceler une trace de ces métaux.

Comme on aurait pu craindre l'insolubilité du sulfate de plomb, le charbon sulfurique, lavé à l'acide, a été bouilli pendant huit heures avec du carbonate de potasse, lavé à l'eau ensuite, et repris de nouveau par un acide faible; mais le liquide filtré ne se colore pas par l'hydrogène sulfuré et ne laisse rien précipiter après vingt-quatre heures.

Enfin, le charbon est incinéré complétement par l'action alternative d'acide sulfurique et d'acide nitrique, en ayant toujours soin de ne pas trop élever sa température; il ne laisse qu'une trace de cendre sans cuivre et sans plomb.

Deux mille deux cent cinquante grammes de sang artériel de cheval ont livré un caillot pesant 1650 grammes; on les délaye dans trois fois leur poids d'eau, puis on traite par le chlore. Le liquide filtré provenant de l'action du chlore pèse 3 kilogrammes; on évapore le liquide à siccité, et on calcine le résidu solide par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Les cendres sont reprises par l'acide chlorhydrique; leur dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, ne donne aucun des caractères des sels de cuivre ou de plomb.

Une portion de la cendre essayée au chalumeau n'offre pas de trace de plomb; eu égard à la quantité de liquide filtré, on peut dire que, dans les 800 grammes de caillot du sang artériel de ce cheval, il n'y a pas une quantité appréciable soit de cuivre, soit de plomb.

La pulpe humide provenant du traitement par le chlore a été jetée.

Six cents grammes de sérum rouge provenant du caillot précédent sont délayés dans l'eau et traités par le chlore. La pulpe est lavée à l'eau chaude; les liquides évaporés sont repris par l'eau et traités par l'hydrogène sulfuré, qui ne les colore pas. Après dix-huit heures il s'était formé un léger dépôt dans l'éprouvette. On n'y peut déceler le plomb.

Je me suis assuré, par plusieurs expériences, que lorsque à ces liquides concentrés provenant de l'action du chlore, on ajoute des traces de sel de cuivre, il y a toujours une coloration brune par l'action de l'hydrogène sulfuré; un œil exercé la remarque de suite: comme cela n'arrive pas ici, j'en conclus que, dans 600 grammes du sérum de sang artériel du cheval, il n'y a pas de plomb, pas de cuivre.

Deux cents grammes de sang veineux d'un autre cheval donnent les mêmes résultats.

Quatre saignées de femmes abandonnées à la coagulation donnent 500 grammes de sérum, qu'on rejette, et 1328 grammes de caillot, qu'on délaye dans 3300 grammes d'eau. Après l'action du chlore, on filtre 2250 grammes de liquide, qu'on évapore à siccité, qu'on incinère par l'acide sulfurique et l'acide nitrique, puis on traite par l'eau régale, par l'hydrogène sulfuré; mais il est impossible de démontrer dans ces cendres la présence du cuivre ou du plomb.

La pulpe humide pesant 2350 grammes a été évaporée à siccité, calcinée par l'acide sulfurique et l'acide nitrique, traitée comme la précédente et toujours avec les mêmes résultats.

Après ces résultats négatifs, je voulus m'assurer si ma manière d'opérer était telle que je pouvais y avoir confiance. J'ajoutai à 1600 grammes de sang de cheval, les

quantités de plomb et de cuivre que M. Millon croit exister normalement dans le sang de l'homme; or rien ne me fut plus facile que de constater la présence de ces métaux, et dans le liquide filtré, et dans la pulpe humide.

Comme, d'après M. Millon, le plomb et le cuivre se trouvent surtout dans les globules du sang, je les ai séparés dans du sang défibriné de femme, en le mélangeant avec une dissolution de sulfate de soude et le lavant ensuite. Les globules, coagulés par l'eau bouillante, ont été bien lavés et traités par le chlore; ils provenaient de 1100 grammes de sang de trois femmes.

Le liquide filtré, séparé de la pulpe, lavé à l'eau chaude évaporé et traité par l'hydrogène sulfuré, ne me donne pas de coloration; le lendemain, le léger dépôt formé, examiné, n'offre pas de plomb.

Une partie du liquide mis en contact avec une aiguille ne donne pas de cuivre en dix-huit heures.

Deux ouvriers campagnards, un maréchal, deux blanchisseuses, livrent 1870 grammes de sang qui, en se coagulant, donnent 1080 grammes de caillot et 790 grammes de sérum, qu'on rejette. Le caillot, délayé dans un excès d'eau, est traité par le chlore; puis, après la concentration, etc., on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. On n'y découvre ni cuivre ni plomb.

Un jeune homme, peintre en bâtiments, mais non malade, qui se fait saigner pour des congestions vers la tête, à la suite d'une chute, fournit dans une saignée abandonnée à la coagulation, 160 grammes de sérum que je n'examine pas, et 330 grammes de caillot. Celui-ci, délayé dans une grande quantité d'eau, est traité par le chlore. On filtre et on lave la pulpe avec beaucoup de soin sur un grand carrelet. J'ai porté la plus grande attention dans l'examen de ce sang sans pouvoir y déceler ni plomb ni cuivre.

Les pulpes de ces six dernières saignées sont épuisées par l'eau bouillante; les liquides filtrés concentrés, traités

en partie directement par l'hydrogène sulfuré, en partie en cherchant à y découvrir le cuivre par la précipitation sur le fer, ne m'offrent aucune trace de cuivre ou de plomb.

Chaque fois que je concentrais des liquides et que j'étais obligé de les filtrer, j'avais toujours soin d'examiner la cendre des filtres que je calcinais, dans la crainte que du sulfate de plomb déposé n'échappât aux recherches.

La masse alcaline fondue est mise en digestion avec de l'eau et traitée par un courant d'acide carbonique, portée ensuite à l'ébullition, puis lavée à l'eau. Le résidu insoluble de ce traitement a été repris par de l'acide nitrique faible; la dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, n'y fait découvrir ni plomb ni cuivre.

Tous les liquides filtrés dont on a séparé le dépôt insoluble que l'hydrogène sulfuré produit toujours, liquides provenant des neuf dernières saignées, sont réunis et traités de nouveau par l'hydrogène sulfuré, puis abandonnés pendant quelque temps; mais il m'est encore impossible d'y déceler du plomb ou du cuivre.

Je les neutralise par l'ammoniaque, de façon à ne leur laisser qu'une très-légère réaction acide, et les soumets de nouveau à l'action de l'hydrogène sulfuré, après les avoir concentrés autant que possible, mais toujours sans aucun succès.

Enfin, de crainte que la présence de la petite quantité de matière organique n'intervienne pour empêcher la précipitation du cuivre et surtout celle du plomb, on les évapore à siccité, on calcine avec du carbonate de soude mélangé de nitre pour détruire le charbon.

Je ne crois pas devoir mentionner d'autres expériences dans lesquelles je me proposais de vérifier mes moyens d'analyse, en ajoutant des traces de sels de plomb et de cuivre au sang de cheval que je défibrinais, et dans lequel je laissais déposer les globules, de façon à n'opérer que sur un sang très-riche en globules, dans lesquels, d'après une

des analyses de M. Millon, le cuivre et le plomb vont se concentrer.

Deux cent cinquante grammes d'un sang de cheval, préparé comme je viens de le dire, traités par le chlore, mais en ayant soin de bien épuiser la pulpe, ne m'ont offert aucune trace de plomb ou de cuivre.

En souillant ce sang par du plomb, je n'y retrouvais que du plomb; en le souillant par du cuivre, je n'y retrouvais que du cuivre.

Le hasard doit avoir mal servi M. Millon quand il trouve 0gr,083 de cuivre et de plomb dans un caillot, et seulement 0gr,003 des mêmes métaux dans la même quantité de sérum du même sang; car pourquoi M. Cozzi (*Journal de Pharmacie et de Chimie,* tome V) trouve-t-il le plomb dans le sérum du sang d'un individu ayant une colique saturnine? Pourquoi n'en retrouve-t-il pas dans le caillot? Comment M. Cozzi se débarrasse-t-il du sérum qui souille le caillot? Comment concilier les résultats numériques de M. Millon avec les données de M. Cozzi?

Comme il était plus important pour mes recherches sur l'administration de l'iodure de potassium, de bien m'assurer que les procédés dont je me servais ne pouvaient pas m'induire en erreur, *j'ai voulu faire une dernière expérience.* En souillant le sang moi-même, je savais ce que j'avais à chercher et où je devais le chercher; *je voulus faire un essai comparatif entre deux portions du même sang, dont une seule serait souillée par du plomb à mon insu.*

On sacrifia un chien: le sang, recueilli avec les précautions ordinaires, fut défibriné et divisé en deux portions de 160 grammes chacune; on y ajouta ensuite 660 grammes d'eau. Deux personnes se chargèrent d'ajouter à l'une de ces portions 0gr,0045 de plomb dissous dans l'eau régale, et dans l'autre une petite quantité d'eau acidulée par l'eau

régale, pour donner le même aspect physique aux deux capsules. On traita par le chlore, de façon à obtenir une pulpe incolore, et on employa encore 100 grammes d'eau pour rincer les capsules, ce qui donne 160 grammes de sang, 760 grammes d'eau, 920 grammes de mélange pour $4\frac{1}{2}$ milligrammes de plomb.

Le poids du liquide provenant de l'action du chlore sur le sang contenu dans la première capsule, pèse 430 grammes. On l'évapore à siccité sans le laisser charbonner, et on reprend le résidu par de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. La dissolution filtrée pèse 30 grammes. Un courant d'hydrogène sulfuré y produit un léger dépôt jaune virant un peu vers le brun. Après dix-huit heures de repos avec un excès d'hydrogène sulfuré, ce dépôt, recueilli, examiné au chalumeau, n'offre pas de plomb. On crayonne avec du plomb un petit morceau de papier du filtre, on fait l'essai sur le même charbon à la même place, avec le carbonate de soude qui s'y trouve, et à l'instant tous les caractères de l'essai du plomb apparaissent.

Dans la seconde capsule, le poids du liquide filtré provenant de l'action du chlore est de 490 grammes, on l'évapore à siccité, on le reprend par l'eau acide; le poids du second liquide est de 28 grammes.

L'hydrogène sulfuré le colore presque à l'instant, en noir-brun foncé. Après dix-huit heures de repos, avec un excès d'hydrogène sulfuré, le dépôt est recueilli. Une trace suffit pour faire apparaître au chalumeau l'auréole jaune-verdâtre et un culot microscopique d'un métal blanc. La majeure portion du filtre donne un culot parfaitement reconnaissable de plomb.

Je recherchai vainement le cuivre dans 175 grammes de liquide filtré provenant de l'action du chlore.

Je répète ma conclusion : dans environ 7 kilogrammes de sang (eu égard au poids du liquide filtré séparé de la

pulpe insoluble produite par l'action du chlore) provenant de vingt et un individus différents, il m'a été impossible de retrouver soit du cuivre, soit du plomb.

Est-ce à dire qu'il y a absence absolue de ces métaux dans le sang et chez tous les animaux? ce serait sans doute aller trop loin; mais de là aux exagérations auxquelles M. Millon se livre, il y a un grand pas à faire.

En tout cas, les phénomènes de la vie s'exerçaient assez bien chez les vingt et un sujets dont j'ai examiné le sang. On peut au moins douter encore aujourd'hui de la chlorose par défaut de cuivre et de plomb dans le sang, chlorose qui, jusqu'à preuve du contraire, ne me semble exister que dans l'imagination du savant professeur du Val-de-Grâce, tandis que ces métaux eux-mêmes se trouvent très-probablement dans son eau, ses réactifs, ses vases, ses filtres, etc., etc.

J'ignore ce que la thérapeutique aura à faire en partant des idées de M. Millon et des faits consignés dans cette première Note; quant aux questions de médecine légale, il faut espérer que, dans des cas graves, elles seront traitées avec moins de légèreté, si le savant français doit jamais être appelé à y donner son avis et ses soins. Je dis avec moins de légèreté; en effet, M. Millon s'exprime ainsi dans sa Note : « Après avoir évaporé à siccité le liquide » que livre l'action du chlore, on calcine quelques instants » le résidu pour faire disparaître la petite quantité de ma- » tière organique que le chlore n'a pas rendue insoluble. » On traite ensuite la partie insoluble des cendres comme » un minerai dans lequel on voudrait doser la silice, le » plomb, le manganèse, le cuivre. » Or, je me demande si une partie du chlorure de cuivre et une partie du chlorure de plomb ne peuvent se volatiliser dans l'acide chlorhydrique d'abord, dans le sel ammoniac qui se forme toujours dans la réaction du chlore sur le sang, lorsqu'on chauffe assez pour *faire disparaître la matière organique*? Je me demande pourquoi les composés de cuivre devien-

draient insolubles, *si on ne chauffait pas assez* pour faire disparaître la matière organique?

Je répondrai sans doute plus tard à ces questions, car je me propose d'examiner si les organes principaux des animaux renferment du cuivre et du plomb normal; en attendant, qu'on me permette de citer les deux seules expériences que j'ai pu faire dans cette direction, et qui demandent à être répétées.

Je prends une petite quantité de liquide provenant de l'action du chlore sur le sang souillé de ma dernière expérience; pour avoir un peu plus de liquide, j'y ai ajouté une certaine quantité de celui qui provient du sang non souillé.

Quatre-vingts grammes de ce liquide, dans lequel il ne devait y avoir qu'une trace (moins d'un quart de milligramme) de plomb, sont évaporés à siccité dans une capsule de platine; le résidu est calciné ensuite jusqu'à l'apparition des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. La matière organique est en partie détruite sur les bords de la capsule; elle s'est boursouflée dans le fond, mais elle est charbonnée dans toute sa masse. On la reprend par l'eau bouillante; le liquide, coloré en jaune-brunâtre, a une réaction acide; l'hydrogène sulfuré le brunit, le noircit, et l'on reconnaît la présence du plomb par un essai au chalumeau.

Je répète le même essai avec 80 grammes de liquide encore, mais j'y ajoute $0^{gr},009$ de chlorure de plomb; au lieu de décomposer en partie, je chauffe fortement, mais sans détruire tout le charbon.

L'eau pure bouillante n'enlève pas sensiblement de plomb à ce résidu charbonneux; l'eau acidulée en enlève.

Dans quelle circonstance M. Millon se place-t-il?

S'il se place dans la première, ne craint-il pas de perdre du cuivre et du plomb par dissolution dans l'eau qu'il n'examine pas?

S'il se place dans la seconde, ne se pourrait-il pas faire

qu'une portion du cuivre, même du plomb, ne fût perdue par volatilisation ?

La question que M. Millon vient de soulever, a déjà, par l'autorité de son nom sans doute, été l'objet des méditations des médecins, etc., etc. Un savant a expliqué pourquoi il y avait, pourquoi il devait y avoir du plomb et du cuivre dans le sang. On trouverait plusieurs explications pour se rendre compte de leur absence ou de l'impossibilité de les déceler.

Qu'on me pardonne de tant insister; lorsqu'on arrive à un résultat négatif, il reste toujours des doutes, et la question est du plus haut intérêt physiologique.

M. Millon trouve $0^{gr},083$ de plomb et de cuivre dans 1 kilogramme de caillot, et $0^{gr},003$ dans 1 kilogramme de sérum; il faudrait savoir le rapport en poids du caillot et du sérum qu'il analyse. En admettant que 2 kilogrammes de sang contiennent $0^{gr},086$ de cuivre et de plomb, ce qui serait un minimum, le poids de ces deux métaux comparés au poids du fer, dans le sang, ne serait pas moins que dans le rapport de 1 à 12, ou environ 10 pour 100 du poids du fer. Il me paraît impossible d'admettre que des quantités pareilles auraient pu échapper jusqu'aujourd'hui aux chimistes habiles qui se sont occupés du sang, et ce chiffre est un minimum.

Si l'on cherche à calculer, avec les données de la Note insérée dans les *Comptes rendus,* les quantités de manganèse qui se trouveraient dans le sang, on arrive encore à des chiffres si élevés, qu'on est tenté de prendre directement des conclusions contraires à celles de M. Millon.

De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang de l'homme, et de l'analyse des sels fixes contenus dans ce liquide;

PAR M. E. MILLON.

En recevant le sang, au sortir de la veine, dans trois fois environ son volume d'eau, et en l'introduisant, après cette dilution, dans un flacon de chlore gazeux, on le voit se coaguler, se colorer en brun, et bientôt après former une masse grise, amorphe, pultacée, dans laquelle l'organisation des globules sanguins a entièrement disparu. En jetant le tout sur une toile, et en l'exprimant, on fait écouler un liquide qui traverse rapidement les filtres et demeure limpide.

Si l'on examine cette réaction de plus près, on y reconnaît d'abord un dédoublement tout particulier des éléments du sang. Les matériaux organiques se trouvent presque en entier dans la partie coagulée; tous les principes salins sont, au contraire, réunis dans le liquide. Ce partage se fait si exactement, qu'en lavant le coagulum et le calcinant ensuite, il se détruit sans résidu. D'un autre côté, le liquide, évaporé jusqu'à siccité et brûlé dans un tube à analyse organique, donne si peu d'acide carbonique, qu'on peut évaluer au plus à 1 pour 100 la proportion de matériaux organiques du sang que le chlore ne coagule pas.

Il est facile de s'assurer que le coagulum fourni par les principes organiques n'emprisonne pas les sels fixes du sang, ne les condense pas et n'en renferme qu'une quantité proportionnelle à la quantité d'eau qui l'imprègne; de sorte que si l'on pèse l'eau dans laquelle on reçoit le sang, et qu'on la pèse encore après le mélange du liquide sanguin, on peut agir sur un poids connu du liquide filtré comme sur un poids de sang déterminé. Ce liquide se prête si bien à toutes les re-

cherches d'analyse qualitative et quantitative, qu'on parvient à y découvrir et à y doser immédiatement l'un ou l'autre des sels fixes du sang. Pour donner une idée de cette rapidité, il suffit de deux ou trois minutes pour extraire du sang même le fer qu'il contient à l'état d'une solution limpide où l'on constate toutes les réactions de ce métal. On a là désormais une expérience de cours des plus nettes. Les autres sels fixes sont aussi reconnus et dosés, sans passer par la lenteur et les difficultés bien connues de la calcination des matières organiques.

Cette méthode est, en définitive, une analyse des sels fixes du sang par voie humide; elle ne peut manquer de s'appliquer avec avantage à d'autres tissus, à d'autres liquides de l'économie. Les matières organiques les plus repoussantes se convertissent, en outre, à la faveur du chlore, en solutions salines habituelles.

La facilité d'isoler la partie saline du sang conduit à d'autres résultats bien dignes de remarque. On constate, en effet, que le sang de l'homme contient constamment de la silice, du manganèse, du plomb et du cuivre. La proportion de silice et des métaux est suffisante pour que leur analyse n'exige aucune modification particulière. Après avoir évaporé à siccité le liquide que livre l'action du chlore, on calcine quelques instants le résidu pour faire disparaître la petite quantité de matière organique que le chlore n'a pas rendue insoluble. On traite ensuite la partie insoluble des cendres comme un minerai dans lequel on voudrait doser la silice, le plomb, le cuivre et le manganèse. On trouve que, sur 100 parties de ce résidu insoluble que donnent les cendres du sang :

La silice varie de........	1	à	3 pour 100;
Le plomb varie de.......	1	à	5;
Le cuivre varie de.......	0,5	à	2,5;
Le manganèse varie de....	10	à	24.

Après cette détermination, devenue si facile, il était curieux de rechercher si le cuivre et le plomb sont disséminés dans toute la masse du sang, ou bien si, à l'exemple du fer, ils sont rassemblés dans les globules sanguins.

L'expérience ne laisse aucun doute à cet égard : 1 kilogramme de caillot sanguin, séparé avec soin du sérum de plusieurs saignées, a fourni $0^{gr},083$ de plomb et de cuivre; 1 kilogramme de sérum isolé du caillot précédent a fourni seulement $0^{gr},003$ de ces deux métaux. Ces trois milligrammes de plomb et de cuivre contenus dans le sérum doivent être, sans aucun doute, attribués aux globules sanguins qui se dissolvent ou se suspendent dans la lymphe.

Ainsi, le cuivre et le plomb ne sont pas à l'état de diffusion dans le sang : ils se fixent, avec le fer, dans les globules, et tout porte à croire qu'ils participent comme lui à l'organisation et à la vie. Exercent-ils sur la santé une influence aussi décisive? Existe-t-il une chlorose par défaut de cuivre, de plomb et de manganèse? ou bien leur excès est-il la cause secrète de quelque affection obscure et rebelle? La thérapeutique devra répondre et nous éclairer à son tour. La médecine légale, de son côté, puisera peut-être d'utiles avertissements dans la présence permanente de ces poisons métalliques, et dans leurs variations énormes au milieu même de la vie.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'HUILE DE POMMES DE TERRE;

PAR M. P. WILHELM HOFMANN.

M. Pelouze a eu la bonté de mettre à ma disposition une quantité d'huile de pommes de terre assez notable pour me permettre de répéter à son laboratoire les diverses expériences de M. Balard et de M. Cahours. Ce travail m'a mis à même de vérifier toute l'exactitude de ces belles re-

cherches, et de les étendre en ce qui concerne surtout l'action de l'acide azotique sur l'alcool amylique.

En préparant l'éther nitreux par le procédé de M. Balard, j'obtins un produit qui commençait à distiller à 90 degrés; mais j'observai qu'en continuant à distiller, le thermomètre montait jusqu'à 145 à 148 degrés : évidemment, cela ne pouvait pas être seulement le fait de l'ébullition de l'éther nitreux qui bout à 90 degrés. D'un autre côté, un mélange d'éther nitreux et d'huile de pommes de terre aurait dû distiller entre 90 et 132 degrés; mais, comme mon produit ne distillait en partie qu'à 148 degrés, il ne pouvait pas non plus être un mélange d'éther nitreux et d'huile de pommes de terre. J'y devais donc nécessairement supposer la présence d'un autre corps peut-être encore inconnu.

Mes réflexions me conduisirent à l'idée que, peut-être, il se serait formé une petite quantité d'éther nitrique. Or, si réellement le produit qui distillait entre 145 et 148 degrés était de l'éther nitrique, dans tous les cas la quantité était trop petite pour pouvoir la séparer des autres produits formés. Ces considérations me conduisirent à rechercher un procédé pour faire entrer toute l'huile de pommes de terre en réaction, et pour empêcher, autant que possible, la formation de l'éther nitreux. A cet effet, je crus convenable de tenter le procédé de M. Millon, qui est employé pour la préparation de l'éther nitrique ordinaire. J'essayai d'abord avec les proportions indiquées par ce chimiste; mais au lieu de l'éther nitrique cherché, j'eus des vapeurs nitreuses abondantes, et il se produisit une explosion. Alors j'augmentai considérablement la quantité de nitrate d'urée, et, en conduisant l'opération avec beaucoup de précaution, j'obtins un produit qui commençait à bouillir entre 100 et 110 degrés, et dont le point d'ébullition montait rapidement à 148 degrés.

Après quelques tâtonnements, j'arrivai à une méthode que je crois la plus convenable pour obtenir ce corps le plus pur possible, et que je vais décrire.

On met dans une cornue 30 grammes d'acide nitrique concentré et 10 grammes d'acide nitrique ordinaire, on y ajoute 10 grammes de nitrate d'urée, et l'on agite de temps en temps pendant dix minutes. On y verse ensuite 40 grammes d'huile de pommes de terre, et l'on chauffe peu à peu (lorsqu'on opère sur une plus grande quantité, l'action est tumultueuse, et l'on obtient peu ou point de produit). Les produits distillent et se condensent dans le récipient entouré d'eau froide. A la fin de la distillation, on trouve dans le récipient deux couches distinctes : on y ajoute de l'eau distillée, on agite et on laisse les couches se reformer. On décante alors la couche inférieure à l'aide d'un entonnoir, ou l'on enlève la couche supérieure avec une pipette. On verse cette dernière dans une cornue et l'on distille. Le point d'ébullition est d'abord 110 degrés; lorsque le thermomètre est monté à 148 degrés, il reste stationnaire : on change de récipient, et ce n'est que le produit recueilli, dès lors, que l'on conserve. On distille ce dernier produit encore une ou deux fois, en séparant toujours les liquides qui distillent au-dessous de 148 degrés.

C'est de cette manière que j'ai obtenu une liqueur huileuse, incolore, d'une odeur particulière, qui rappelle un peu celle des punaises, d'une saveur sucrée, brûlante et laissant un arrière-goût très-désagréable. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, et elle est reprécipitée de ce dernier par l'eau. Elle brûle avec une flamme blanche légèrement bordée de vert. Sa densité est 0,994 à 10 degrés.

Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone	45,7	45,6	45,1
Hydrogène	8,7	8,7	8,3
Azote	11,3	11,2	10,5
Oxygène	34,3	34,5	36,1
	100,0	100,0	100,0

La comparaison des résultats obtenus par l'analyse avec ceux du calcul ne laisse aucun doute sur la nature du produit de l'action de l'acide nitrique sur l'huile de pommes de terre. Le mode de préparation, les propriétés et la composition indiquent que cette substance consiste en nitrate d'amylène (ou éther nitrique de l'huile de pommes de terre),

$$C^{10}H^{10}, AzO^5, HO.$$

Si l'analyse m'a donné un peu trop de carbone et d'hydrogène, cela tient probablement à une petite quantité d'éther nitreux qui était encore mélangée à l'éther nitrique, et qu'il m'a été impossible de séparer.

Enfin, pour ne laisser aucun doute, j'ai constaté que, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, cette huile régénère l'alcool amylique pendant qu'il se forme du nitrate de potasse.

J'aurais désiré donner, en même temps que l'analyse et les propriétés du nouvel éther, la détermination de sa densité de vapeur; mais j'ai dû y renoncer, parce que la matière ne se vaporise pas sans décomposition, et qu'il se produit même le plus souvent une vive explosion.

RECHERCHES SUR LE SANG;

PAR MM. ROUCHER ET COULIER.

Lorsqu'on expose des globules sanguins, veineux et récemment tirés de la veine, au contact de l'air ou de l'oxygène, ces globules prennent aussitôt la teinte rouge ou artérielle.

Lorsque, d'autre part, on mélange le même sang veineux à certains corps, dont nous décrirons l'action plus loin, on reproduit une teinte rouge qui, dans quelques cas, se rapproche assez de la teinte artérielle.

L'importance de ce fait remarquable, savoir : la rubéfaction, l'artérialisation des globules veineux soustraits à l'action de la vie, nous autorisait à rechercher s'il y avait quelque analogie entre l'action de l'oxygène et celle de ces corps très-divers, tels que le sucre, le sulfate de soude, etc.

Lorsqu'on mélange du sang veineux défibriné à du sulfate de

soude par exemple, les globules prennent instantanément une teinte rouge manifeste, et cette coloration se produit aussi bien dans du sang reçu, défibriné et mélangé avec le sel sous une couche épaisse d'huile, par conséquent soustrait complétement au contact de l'oxygène.

Il résultait de cette expérience que, comme l'oxygène, le sulfate de soude et l'arséniate de soude, le sucre, le chlorure, l'iodure de potassium, etc., communiquaient une teinte artérielle au sang.

Ici un premier fait était à remarquer, c'était la variété des corps susceptibles, au moins pour les premiers instants du mélange, de produire ce résultat.

Ayant reçu et défibriné du sang sous l'huile, nous l'introduisîmes dans un appareil rempli d'acide carbonique sans lui laisser le contact de l'air; un courant de gaz assez vif fut dirigé dans sa masse. Vingt-quatre heures après, le liquide était brun-noir, une solution de sulfate de soude bouillie ne lui communiquait qu'une teinte blanchâtre et peu intense; mais les globules étaient, il est vrai, presque complétement détruits.

La même expérience est reprise; mais, cette fois, avec de l'hydrogène. Le sang, recueilli avec les mêmes précautions, se trouve, après vingt-quatre heures, rouge veineux très-sombre, mais moins noir que dans l'expérience précédente. Une solution de sulfate de soude éclaircit la liqueur sans lui rendre rien qui approche de la coloration artérielle. Trois fois la même expérience donne ce résultat; les globules, d'ailleurs, sont assez bien conservés, et reprennent une coloration rouge manifeste à l'air.

L'explication de ces faits est facile : la lymphe veineuse contient de l'oxygène. Les globules veineux ne peuvent s'emparer de ce gaz, parce qu'ils ont à vaincre la force dissolvante de la lymphe. Un corps nouveau vient-il à satisfaire, pour ainsi dire, cette force; l'équilibre est rompu, et l'oxygène de la lymphe chassé par le sulfate de soude, comme il l'est dans la respiration par l'oxygène atmosphérique, peut alors se porter sur les globules; mais si le sang sur lequel on opère a été lavé par de l'hydrogène, il est clair que l'on aura seulement la coloration des globules par le sulfate de soude, et non, comme dans le premier cas, une coloration complexe.

Si cela est, on voit quelle part la lymphe prend dans l'hématose, et il resterait à rechercher si cette phase bien tranchée de la fonction est dévolue spécialement à l'un des principes qui la composent.

Ce fait établi, doit-on attribuer une partie, sinon la totalité de la propriété conservatrice du sulfate de soude à son action sur la lymphe? Cela nous conduit à rechercher si la conservation des globules exige impérieusement leur oxygénation.

Dans l'état de vie, il est clair que les globules veineux sont aussi sains que les globules artériels ; d'où il suit que déjà l'état artériel n'est pas une condition indispensable à la conservation des globules : et l'influence de la vie n'est pour rien dans cette conservation, car des globules traversés pendant vingt-quatre heures par de l'hydrogène, et, par conséquent, aussi veineux que possible, puisque la lymphe même qui les entoure ne contient plus d'oxygène, rougissent à l'air, surtout en présence du sulfate de soude, paraissent bien conservés au microscope, et, jetés sur un filtre, laissent passer dans les premiers instants un liquide incolore.

Du sang veineux défibriné à l'air, mais conservé avec sa teinte noire sous l'huile, se conserve aussi bien que du sang rougi par le sulfate de soude.

Cependant du sang mélangé à du sulfate de soude s'altère après un certain temps ; mais cette altération n'est pas due au défaut d'oxygène. En effet, les globules, plus lourds que la lymphe, ne tardent pas à se précipiter au fond du vase, et, arrivés à un certain rapprochement, s'agglomèrent. Immédiatement, coloration noire des globules, qui ne tardent pas à se dissoudre.

Que conclure de ce fait? Dira-t-on que ce sont les globules les plus inférieurs qui sont les premiers attaqués parce qu'ils sont plus éloignés de la couche en contact avec l'air? Mais nous avons vu que le défaut d'air rend les globules veineux sans les dissoudre ; et, d'ailleurs, le résultat est le même sous une couche épaisse d'huile. Il est évident qu'ici la cause qui détruit les globules est leur agglomération.

Si, actuellement, on jette sur un filtre un mélange de sang et de sulfate de soude, les globules vont tendre à se rapprocher au fond du filtre comme au fond d'un vase quelconque ; mais, ici, cette tendance serait considérablement augmentée par l'absorption de la lymphe par les parois du filtre : aussi le contact est-il immédiat, et la désorganisation rapide des globules rend impossible leur séparation par le filtrage simple.

Mais si l'on vient à agiter vivement le liquide ainsi jeté sur un filtre, le contact n'aura pas lieu, et, par conséquent, la filtration se fera. Nous avons, en effet, défibriné du sang à l'air ; ce sang, mélangé à du sulfate de soude, a été jeté sur deux filtres. Pour la première moitié, la filtration abandonnée à elle-même est très-lente, et le liquide qui s'écoule, d'abord clair, devient bientôt rouge. Mais dans le second filtre, où l'on agite vivement le mélange à l'aide d'une pipette à large orifice à laquelle est adaptée une bouteille de caoutchouc, la filtration est beaucoup plus rapide et beaucoup plus claire.

Cette opération faite sur un sang désoxygéné par l'hydrogène, et dans un appareil rempli de gaz, a donné (mais il faut que l'agitation soit soutenue) le même résultat.

Il est un autre moyen de s'opposer à l'agglomération des globules; c'est de les mélanger à un liquide visqueux et inerte, tel que le sucre. Nous avons défibriné du sang à l'air. Ce sang a été divisé en cinq portions : la première a été abandonnée sans mélange ; la seconde mélangée de son poids d'eau ; la troisième de son poids de sirop très-étendu ; la quatrième de son poids de sirop plus concentré ; et la cinquième de son poids de sirop marquant 18 degrés. Voici l'état de ce sang après vingt-quatre heures :

1°. Sang pur, rouge violacé, deux couches ; la supérieure assez limpide. On y voit quelques globules de grosseur inégale, la plupart déformés et frangés; quelques-uns normaux. La couche inférieure présente déjà des points noirs ; les globules sont assez bien conservés.

2°. L'eau, indépendamment de son action physique, qui est de hâter la chute des globules, agit en les distendant et en les détruisant.

3°. Le sang auquel a été mélangé le sirop très-étendu a un aspect veineux très-foncé. La couche supérieure est considérable, noirâtre, un peu transparente. La couche des globules est petite, presque totalement noire ; globules profondément altérés.

4°. Sirop plus concentré, deux couches égales, teinte rouge plus vive; mais la partie inférieure de la couche des globules est noire.

5°. Sirop concentré, couleur rouge artérielle, couche supérieure presque nulle ; les globules qui occupent presque toute la hauteur du verre sont rouges dans tous les points : ils sont plus aplatis et un peu augmentés en diamètre. L'effet de l'endosmose est ici contraire à celui produit par l'eau.

Ces expériences comparatives, bien simples et faciles à répéter, donnent toujours le même résultat, et s'expliquent parfaitement. En effet, la dissolution sucrée agit ici de trois manières sur les globules :

1°. Par sa solubilité dans la lymphe ; elle permet aux globules de s'artérialiser aux dépens de l'oxygène de la lymphe ;

2°. Par sa densité ; elle aplatit ou elle gonfle les globules par endosmose, suivant qu'elle est plus ou moins dense que la lymphe ;

3°. Par sa viscosité ; elle conserve les globules en les tenant en suspension dans le liquide, et ici l'agglomération des globules est empêchée comme elle l'est mécaniquement dans notre filtre, comme elle l'est, et d'une manière bien plus parfaite par le cœur, dans les vaisseaux sanguins où les globules, soumis à une agitation si continue, si complète, se trouvent cependant dépourvus d'oxygène pendant plus de la moitié de leur trajet.

Nous croyons pouvoir conclure de ces faits :

I. Que l'action d'un corps soluble quelconque, et plus particulièrement d'un sel sur le globule, est une action complexe qui se compose :

1°. D'effets physiques décrits à propos du sucre;

2°. D'un effet chimique qui peut être nul comme pour le sucre réel, mais exigeant, pour s'accomplir, un temps qui permet d'observer les effets physiques ou instantanés, et masquant ces derniers;

II. Que les globules sont détruits par leur agglomération, et non par le défaut d'oxygène. Il est clair que les globules finissent aussi par être détruits par la décomposition putride; mais cette cause de destruction est bien différente de la première, et exige, pour agir, un temps beaucoup plus long.

Quelques mots relatifs à la conservation des bois de construction et particulièrement des traverses de chemins de fer;

PAR MM. B. HUTIN ET BOUTIGNY (d'Évreux).

Les bois se détruisent par l'action incessante de l'humidité et de l'oxygène de l'air atmosphérique; ces principes de destruction les pénètrent jusqu'au cœur, par voie d'absorption et d'infiltration; par leur présence dans le bois et leur action continue sur la fibre élémentaire, ils y développent une combustion lente et spontanée que M. Liebig a qualifiée du nom d'*érémacausie*.

Cette pénétration des éléments destructeurs s'opère exclusivement par les extrémités du bois, et dans le sens naturel de la circulation physiologique.

Il résulte de ces divers faits incontestables, que si l'on parvenait à soustraire les bois à l'action désorganisatrice des causes que nous venons de signaler, on les conserverait indéfiniment. Il en résulte encore évidemment, qu'en oblitérant hermétiquement les extrémités absorbantes des bois, on fait pour leur conservation, ce qui se déduit naturellement des données de la science, de l'observation et de l'expérience.

Voyons si les procédés employés ou conseillés jusqu'à ce jour remplissent cette indication d'une manière satisfaisante:

1°. Le *sublimé corrosif*, les dangers de son emploi et son prix élévé l'ont fait rejeter depuis longtemps.

2°. L'*acide arsénieux*, moins cher sans doute, a été également abandonné à cause de ses dangers.

3°. Les chlorures de calcium, de sodium et de zinc sont tellement déliquescents, qu'on ne comprend pas qu'on ait eu la pensée de les employer. Quant au *chlorure de zinc*, on objectera qu'il se décompose dans le bois, et que le zinc forme avec la fibre végétale une matière imputrescible. D'abord c'est un fait qui n'est pas

établi ; et en admettant qu'il le fût, nous demanderions ce que devient le chlore. Par son contact à l'état naissant avec la fibre végétale, il l'altérerait infailliblement.

4°. Le sulfate de cuivre et le sulfate de fer ont été fort préconisés. Sans nous arrêter aux dangers que présente le premier de ces sels, nous dirons qu'il est peu propre à la conservation des bois, et voici pourquoi : 1° s'il reste à l'état de sulfate, il sera dissous peu à peu et complétement entraîné par l'humidité ambiante; ou bien les cristaux anguleux hacheront la fibre ligneuse, et rendront le bois très-perméable; 2° si, comme on l'a cru, le sulfate est décomposé, que l'oxyde se combine au bois, l'acide sulfurique mis en liberté deviendra indubitablement une source très-active de destruction.

Il en est de même du sulfate de fer, car personne n'ignore qu'une tache de rouille ne tarde pas à devenir un trou, et tout le monde sait que le linge n'est autre chose que de la fibre ligneuse.

Indépendamment de toutes les raisons que nous venons d'exposer contre ces divers moyens de conservation, nous dirons encore qu'aucun d'eux ne remplit la véritable indication scientifique, à savoir l'imperméabilité complète du bois.

5°. De tout temps on a songé à conserver les bois de construction au moyen d'enduits huileux ou résineux; c'est certainement ce qui a été fait jusqu'alors de plus logique et de plus rationnel, et si l'on n'a point obtenu de cette manière tous les succès désirables, cela tient à ce que ces moyens n'ont point été appliqués avec toute l'intelligence désirable de la question.

Notre procédé consiste à sécher les extrémités du bois, à neutraliser leurs propriétés hygrométriques par un commencement de combustion, et à les sceller hermétiquement au moyen d'un mastic qui pénètre entre les fibres, s'y incorpore et les soustrait à l'action destructive du milieu dans lequel on les place.

Ce procédé est simple, expéditif, peu dispendieux, praticable par la personne la moins intelligente; il s'exécute partout, et n'exige ni appareils ni ateliers. Voici en quoi il consiste :

1°. Immerger les extrémités de la pièce de bois à conserver dans un carbure d'hydrogène quelconque, l'huile de schiste par exemple, qui pénètre fort avant avec rapidité;

2°. Y mettre le feu, et, au moment où la flamme s'éteint, plonger le bois à la hauteur de quelques centimètres dans un mélange chaud de poix noire, de goudron et de gomme laque qui est légèrement aspirée entre les fibres, et qui forme à chaque extrémité du bois une sorte de cachet hermétique et relativement inaltérable.

3°. Le bois est ensuite goudronné dans toute son étendue par les procédés ordinaires.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	758,30	+16,6		757,98	+23,0		757,22	+23,1		757,24	+17,6		+23,3	+11,8	Nuageux.............	S. E.
2	754,96	+17,7		753,93	+21,8		753,04	+23,1		754,45	+15,5		+23,7	+10,7	Beau	N. E.
3	756,92	+15,6		756,86	+20,2		755,81	+20,2		756,86	+16,9		+20,6	+10,9	Nuageux..............	S.
4	758,21	+16,5		758,47	+19,8		758,54	+19,3		759,32	+13,3		+20,5	+13,7	Très-nuageux........	S. O.
5	758,78	+15,5		757,38	+20,8		756,13	+20,7		753,01	+15,2		+21,2	+10,4	Nuageux............	S. O.
6	746,91	+12,4		746,33	+12,8		745,25	+14,8		745,20	+10,0		+15,0	+10,6	Couvert.............	S. O.
7	742,28	+ 8,5		741,80	+ 9,1		740,80	+ 8,7		739,26	+ 7,9		+ 9,1	+ 7,9	Couvert..............	N. E.
8	737,40	+ 8,2		738,04	+10,4		738,77	+10,9		741,31	+ 8,9		+11,0	+ 5,9	Couvert..............	N. O.
9	744,08	+11,4		743,40	+13,6		741,70	+14,4		742,84	+ 7,0		+14,7	+ 6,7	Très-nuageux.........	S. S. E.
10	745,48	+ 6,2		746,54	+ 8,5		746,36	+10,5		745,69	+ 4,8		+10,6	+ 4,9	Très-nuageux.........	O. N. O.
11	748,83	+ 9,2		751,05	+10,4		753,67	+12,1		753,77	+ 9,2		+12,1	+ 4,5	Nuageux..............	O. fort
12	748,90	+ 9,8		748,17	+11,6		748,28	+13,7		749,95	+10,1		+13,9	+ 8,6	Pluie	S. O.
13	753,21	+13,2		753,40	+13,8		753,50	+14,0		750,44	+10,3		+14,0	+ 8,8	Couvert.............	O. S. O. fort.
14	752,05	+ 8,6		755,33	+11,1		756,99	+12,7		759,40	+ 7,2		+12,8	+ 7,6	Nuageux..............	O. N. O.
15	759,09	+ 7,8		757,90	+10,7		756,22	+ 8,8		752,80	+ 8,6		+10,7	+ 3,5	Couvert.	S. E.
16	757,41	+10,0		757,47	+13,1		756,68	+14,7		754,93	+11,2		+14,8	+ 8,6	Couvert..............	O.
17	752,07	+11,5		751,84	+16,6		751,73	+15,4		752,87	+11,4		+17,6	+ 8,7	Très-nuageux.........	O. S. O.
18	750,64	+11,7		748,68	+13,9		745,77	+14,7		742,71	+11,8		+14,8	+ 6,9	Couvert.	S. S. O.
19	743,34	+12,4		742,20	+15,5		740,91	+16,4		739,15	+12,4		+16,5	+ 7,5	Nuageux..............	S. S. O.
20	736,83	+11,2		737,61	+13,9		738,50	+16,0		740,53	+10,2		+16,8	+11,0	Nuageux..............	S. S. O
21	743,97	+11,5		744,20	+14,9		744,45	+14,9		745,13	+11,6		+15,8	+ 6,2	Voilé................	S.
22	742,63	+10,8		742,81	+10,5		742,87	+10,8		744,07	+10,0		+11,1	+ 9,6	Quelq. goutt. de pluie.	O.
23	746,30	+10,0		746,55	+11,1		747,05	+11,3		747,90	+10,2		+11,8	+ 9,1	Pluie......	O.
24	747,11	+ 9,5		747,48	+10,2		747,54	+11,0		748,90	+ 9,9		+12,8	+ 8,9	Couvert...............	O.
25	752,00	+ 8,5		751,88	+ 9,6		752,24	+ 8,6		753,04	+ 6,8		+12,6	+ 7,0	Couvert.......... ..	O.
26	752,70	+ 6,5		753,53	+ 9,5		753,35	+11,8		755,23	+ 9,2		+12,7	+ 5,8	Très-nuageux........	N.
27	754,37	+11,1		754,80	+14,4		753,90	+14,2		753,80	+ 9,8		+14,8	+ 4,2	Très-nuageux	S.
28	751,46	+13,4		750,78	+16,7		750,42	+16,6		753,06	+11,4		+18,2	+ 5,9	Couvert.	S. O.
29	755,52	+ 8,8		755,30	+13,9		754,78	+13,8		756,07	+ 8,2		+14,8	+ 7,9	Couvert...............	N. N. E.
30	758,25	+ 8,8		758,90	+11,7		758,51	+12,9		759,97	+ 9,2		+13,0	+ 7,1	Couvert......	N.
1	750,33	+12,9		750,07	+16,0		749,36	+16,6		749,52	+11,7		+17,0	+ 9,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	750,24	+10,5		750,36	+13,1		750,22	+13,9		749,66	+10,2		+14,4	+ 7,6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 10,045
3	750,48	+10,1		750,62	+12,3		750,51	+12,6		751,72	+ 9,6		+13,7	+ 7,2	... Moy. du 21 au 30	Terr. 9,800
	750,33	+11,2		750,35	+13,8		750,03	+14,3		750,29	+10,5		+15,0	+ 8,0	... Moyenne du mois...... + 11°,5	

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	757,45	+12,0		756,61	+15,4		755,35	+18,0		755,57	+13,1		+17,7	+ 5,5	Beau ciel............	N.
2	755,31	+14,8		755,08	+16,2		754,55	+18,9		755,76	+14,3		+19,5	+ 7,8	Beau ciel.	E. N. E.
3	757,07	+16,0		756,68	+18,8		756,23	+20,6		757,40	+15,6		+20,8	+ 9,3	Beau ciel............	E.
4	758,81	+16,2		758,58	+20,2		758,14	+21,0		758,64	+16,0		+21,3	+ 9,7	Beau ciel............	N. N. E.
5	760,17	+17,2		760,06	+18,6		759,56	+19,9		759,80	+16,0		+20,4	+11,5	Beau ciel..	E.
6	760,98	+16,8		760,23	+18,1		759,50	+19,0		759,28	+15,3		+19,4	+ 8,7	Beau ciel...........	N. E.
7	759,26	+17,6		758,21	+19,7		757,49	+20,4		757,54	+13,4		+21,3	+ 9,0	Beau ciel.....	E. S. E.
8	758,05	+19,0		757,79	+20,8		757,45	+22,0		758,49	+13,2		+22,3	+ 9,0	Beau ciel........,.....	N. E.
9	759,55	+18,5		758,90	+23,6		758,47	+24,2		759,45	+19,8		+24,8	+11,5	Beau ciel, qq. nuages	N. E.
10	761,12	+20,4		760,54	+24,0		760,48	+26,3		761,58	+20,0		+26,3	+12,8	Beau	N. E.
11	763,15	+20,2		762,95	+24,3		762,32	+25,7		762,78	+19,7		+26,4	+14,2	Beau................	N. E.
12	761,89	+19,8		761,20	+22,0		759,94	+23,4		759,95	+19,9		+24,1	+12,4	Beau	N. E.
13	759,62	+21,7		758,93	+24,4		757,93	+25,0		758,25	+21,5		+25,8	+13,6	Beau................	N. E.
14	758,76	+20,2		758,52	+26,0		757,61	+27,2		759,49	+17,1		+28,0	+13,5	Beau............... .	E.
15	756,16	+22,0		755,79	+23,8		754,10	+26,1		752,64	+18,4		+26,5	+12,8	Beau.................	S.
16	749,29	+24,1		748,37	+25,7		746,39	+24,5		745,06	+18,0		+27,0	+13,3	Quelques nuages......	S.
17	741,75	+20,8		741,13	+20,8		740,57	+19,7		741,14	+13,8		+21,8	+14,1	Très-nuageux........	S.
18	745,44	+12,5		747,52	+14,5		749,33	+15,7		752,10	+11,5		+15,7	+12,0	Éclaircies............	O.
19	753,83	+15,7		753,05	+18,8		752,10	+18,8		752,68	+11,3		+19,6	+ 7,3	Très-nuageux..	S.
20	754,99	+15,2		756,78	+13,3		758,43	+13,0		760,98	+12,7		+14,0	+10,4	Pluie.......	N. O. fort
21	764,25	+14,7		764,07	+16,2		763,95	+17,2		763,50	+13,0		+18,0	+ 9,5	Très-nuageux	N. N. O.
22	763,08	+15,8		762,69	+18,0		762,39	+18,5		761,93	+16,0		+19,2	+ 8,8	Nuageux.............	O. N. O.
23	761,71	+15,8		761,41	+17,4		760,75	+19,0		760,84	+15,8		+19,2	+ 8,6	Beau, quelq. nuages..	N. E. fort
24	761,33	+13,6		760,81	+18,5		760,30	+20,2		760,67	+17,3		+20,4	+ 9,9	Beau, quelq. nuages .	N. E.
25	761,17	+15,8		760,42	+19,3		759,74	+20,6		759,09	+17,2		+21,3	+11,3	Beau............. ..	N. E.
26	758,05	+19,2		757,19	+21,3		756,20	+22,6		756,20	+19,0		+22,9	+11,7	Beau, quelq. nuages..	N. E.
27	757,10	+20,0		757,29	+21,2		757,13	+20,7		758,18	+16,4		+22,4	+13,0	Beau, quelq. nuages..	N. N. E.
28	757,94	+17,6		757,03	+19,8		756,14	+21,3		756,03	+17,6		+21,8	+10,2	Beau................	N. E.
29	756,07	+20,5		756,99	+21,4		755,33	+22,5		756,29	+18,2		+23,2	+ 9,8	Beau................	N. E.
30	757,56	+16,7		757,30	+20,3		757,69	+17,0		758,83	+14,4		+22,2	+15,3	Nuageux.............	O. N. O.
31	758,75	+14,3		757,69	+18,1		756,07	+20,2		754,41	+15,5		+20,2	+12,1	Nuageux.............	N. E.
1	758,58	+16,8		758,27	+19,5		757,72	+21,0		758,35	+16,2		+21,4	+ 9,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,49	+19,2		754,42	+21,4		753,87	+21,9		754,51	+16,4		+22,9	+12,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,130
3	759,78	+16,8		759,34	+19,2		758,69	+20,0		758,72	+16,4		+20,9	+10,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 1,865
	757,61	+17,5		757,41	+20,0		756,82	+20,9		757,24	+16,3		+21,7	+10,6	... Moyenne du mois...... + 16°,2	

RECHERCHES SUR LES HYDRATES;

PAR M. E. FREMY.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans la séance du 21 décembre 1846.)

PREMIER MÉMOIRE.

Les Mémoires que j'ai publiés dans ces dernières années sur les acides métalliques ont eu pour but spécial de démontrer que cette classe de corps était beaucoup plus nombreuse qu'on ne le pensait généralement, et que la plupart des métaux pouvaient former de véritables acides métalliques en s'unissant à l'oxygène.

Dans ces recherches, je n'ai pu examiner que d'une manière incidente l'influence que l'eau exerce sur les propriétés des oxydes métalliques; je me propose d'examiner maintenant, dans un travail spécial, toutes les questions qui se rapportent à l'action de l'eau sur les acides, les oxydes et les sels.

Ce travail constituera un ensemble de recherches sur les hydrates; j'ai l'honneur d'en présenter aujourd'hui la première partie à l'Académie.

Action de l'eau sur les acides.

L'étude des hydrates, formés par les combinaisons des acides avec l'eau, a déjà donné lieu à des travaux nombreux et importants.

Quelques chimistes ont comparé les acides hydratés à de véritables hydracides dans lesquels l'hydrogène serait combiné à un radical composé; d'autres ont admis que les acides hydratés ne devaient leur propriété de se combiner aux bases qu'à la proportion d'eau qu'ils contenaient.

Dans ces derniers temps, on a comparé certains acides hydratés à des composés oxygénés, dans lesquels une partie

de l'oxygène serait remplacée par des quantités équivalentes d'hydrogène, etc., etc.

Ces hypothèses, qui ont souvent été soutenues par leurs auteurs avec habileté, s'appuient en général sur un nombre de faits trop restreint ; j'ai pensé que, sans me préoccuper des considérations théoriques qui ont été émises sur la constitution des acides, je devais d'abord déterminer par expérience l'influence que l'eau peut exercer sur les propriétés des acides anhydres.

Il me paraît démontré aujourd'hui que, dans certains cas, il existe une relation entre la capacité de saturation d'un acide et la quantité d'eau que retient cet acide lorsqu'il est hydraté. M. Graham a mis ce fait hors de doute, en prouvant que l'acide phosphorique trihydraté $PhO^5, 3HO$ prenait 3 équivalents de base pour former des sels neutres; que l'acide bihydraté (acide pyrophosphorique) $PhO^5, 2HO$ se combinait à 2 équivalents de base pour produire des pyrophosphates neutres; et que l'acide monohydraté (acide métaphosphorique) PhO^5, HO donnait naissance à des métaphosphates neutres qui ne contiennent qu'un seul équivalent de base.

Je crois avoir prouvé aussi d'une manière très-nette que la capacité de saturation de certains acides organiques se trouve liée en quelque sorte à la proportion d'eau qu'ils contiennent; car, dans mes recherches sur la distillation des acides tartrique et paratartrique, j'ai démontré que la capacité de saturation de ces acides diminue à mesure qu'ils se déshydratent, et que l'on obtient ainsi une série d'acides qui, pour former des sels neutres, prennent d'autant moins de base qu'ils contiennent moins d'eau lorsqu'ils sont à l'état isolé. Mais ces faits jusqu'alors ne sont pas nombreux, et je ne crois pas que l'on puisse en citer un seul qui vienne se placer à côté de ceux que je viens de rappeler.

Si l'on fait varier dans quelques cas la capacité de saturation des acides hydratés, faut-il admettre d'une manière

générale que les acides devenus anhydres ont perdu la propriété de se combiner aux bases? Cette question était de nature à être décidée par l'expérience.

Avant de rechercher le caractère acide des acides anhydres, il était important de déterminer l'ensemble des propriétés qui devaient constituer ce caractère même : je crois exprimer ici l'opinion de presque tous les chimistes, en appelant *acide* tout corps qui peut se combiner aux bases pour les saturer d'une manière plus ou moins complète, et qui peut déplacer les autres acides de leurs combinaisons salines d'après les principes de Berthollet.

Pour déterminer l'acidité des acides anhydres, j'avais donc à faire réagir ces acides sur les bases et sur des sels contenant des acides moins fixes qu'eux.

J'ai soumis à cette double épreuve presque tous les acides anhydres connus, tels que les acides carbonique, sulfureux, sulfurique, phosphorique, silicique, borique, stannique, antimonique, etc. Il m'a paru inutile de décrire ici les expériences que j'ai faites, car elles confirment les faits généralement connus. Je dirai, d'une manière générale, que tous les acides anhydres précédemment cités ont pu se combiner avec les bases anhydres sans avoir besoin de l'intermédiaire de l'eau, et qu'ils ont déplacé de leurs combinaisons salines les acides moins fixes qu'eux. Pour ne citer ici qu'un exemple de ces réactions, qui est peut-être moins connu que les autres, l'acide sulfureux, parfaitement desséché, a pu, sous l'influence d'une faible chaleur, décomposer complétement le carbonate de soude sec, et former du sulfite de soude qui, lui-même, a été décomposé par l'acide borique anhydre. Il existe donc un certain nombre d'acides qui conservent leur réaction acide en devenant anhydres.

Ce point étant bien établi, j'ai voulu rechercher si ce principe était général, et si tous les acides anhydres pouvaient s'unir aux bases pour former des sels.

Mon attention s'est portée principalement sur certains hydrates d'oxydes métalliques qui sont solubles dans les alcalis, et peuvent être considérés comme des acides faibles.

L'hydrate de bioxyde de cuivre, précipité à froid du sulfate de cuivre par un grand excès de potasse, lavé et desséché dans le vide, est représenté, d'après mes analyses, par la formule

$$CuO, 2HO.$$

Dans cet état, il est complétement soluble dans la potasse et la soude en dissolution concentrée, comme l'a reconnu Proust. Il forme des dissolutions possédant une belle teinte bleue, et peut jouer, par conséquent, le rôle d'acide. Si l'on porte ces liqueurs à l'ébullition, l'hydrate d'oxyde de cuivre se décompose; l'oxyde, devenant anhydre, perd complétement sa solubilité dans les alcalis, et se précipite.

L'influence que l'eau paraît exercer sur l'acidité de certains hydrates se constate encore d'une manière plus nette sur le sesquioxyde de chrome.

Si l'on précipite un sel de sesquioxyde de chrome par la potasse, qu'on lave le précipité à froid et qu'on le dessèche dans un courant d'air sec à la température ordinaire, on obtient un hydrate entièrement soluble dans les alcalis, et qui forme des sels verts solubles que l'on a appelés avec raison des *chromites*. Cet hydrate présente la composition suivante :

Oxyde de chrome hydraté....	0,519
Eau....	0,268

D'où 51,6 pour 100 d'eau.

En représentant cet hydrate par la formule

$$Cr^2O^3, 9HO,$$

la théorie donne 51,4 pour 100 d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques instants une dissolution de chromite de potasse, ce sel se décompose; il

se forme un précipité vert de sesquioxyde de chrome, qui est devenu complétement insoluble dans les alcalis. J'ai desséché ce précipité dans l'air sec, après l'avoir débarrassé, par des lavages, de la potasse qu'il retenait, et je l'ai soumis à l'analyse :

Oxyde hydraté............	0,729
Eau.....................	0,360

D'où 49,3 pour 100 d'eau.

En représentant cet hydrate par la formule

$$Cr^2O^3, 8HO,$$

la théorie donne 48,4 pour 100 d'eau.

On voit donc que l'élimination d'un seul équivalent d'eau a suffi pour modifier complétement les propriétés de l'hydrate de sesquioxyde de chrome et le rendre insoluble dans les alcalis : l'hydrate de sesquioxyde de chrome devient anhydre quand on le dessèche à 130 degrés.

Cet exemple suffirait pour montrer toute l'influence que l'eau peut exercer sur les propriétés d'un oxyde métallique, puisque, suivant sa proportion, elle détermine sa solubilité ou son insolubilité dans les alcalis ; il prouve aussi toutes les difficultés que présente l'étude des hydrates : j'ai vu souvent des hydrates perdre une certaine quantité de leur eau, à la température ordinaire, pendant les lavages ou même par la seule action de la lumière, et acquérir alors des propriétés toutes nouvelles. L'instabilité de certains hydrates peut être comparée à celle de quelques peroxydes métalliques.

Les hydrates précédents ne sont pas les seuls qui doivent leur caractère acide à la présence de l'eau qu'ils contiennent.

L'hydrate de protoxyde d'étain qui se dissout, comme on le sait, avec tant de facilité dans la potasse et la soude pour former des *stannites*, perd sa solubilité dans les alcalis

se décompose, au contraire, en présence des acides et produit du bioxyde de cuivre et du cuivre métallique.

Action de l'eau sur les sels.

On admet, en général, que l'eau de cristallisation des sels se trouve en dehors de la molécule saline, et qu'elle n'exerce d'influence que sur quelques propriétés physiques du sel. Je rappellerai cependant que plusieurs chimistes, parmi lesquels je citerai MM. Chevreul et Regnault, ont considéré depuis longtemps l'eau de cristallisation comme formant avec les sels anhydres des groupements que l'on ne peut modifier sans déterminer en même temps une altération profonde dans les propriétés des sels.

Ces vues ont été confirmées récemment par le travail intéressant de M. Wurtz sur les phosphites et les hypophosphites. Ce chimiste a prouvé, en effet, que ces classes de sels contiennent toutes une certaine quantité d'eau que l'on ne peut enlever sans leur faire éprouver une décomposition complète.

Les expériences que je vais décrire donneront, je crois, une nouvelle importance au rôle que l'eau paraît jouer dans certains groupements salins.

J'ai pensé que si les acides énergiques, tels que les acides sulfurique, azotique, etc., forment avec les bases également énergiques des sels qui sont souvent anhydres, il n'en serait pas de même des acides dont les affinités pour les bases sont peu développées. Mon attention s'est portée sur les hydrates d'oxydes métalliques solubles dans les alcalis, et sur les acides métalliques qui doivent être considérés comme des acides faibles.

J'ai dit précédemment qu'il m'avait été impossible d'isoler des combinaisons cristallines formées par l'union d'une base alcaline avec des hydrates peu stables, comme les hydrates d'oxydes de chrome, d'étain; car pendant l'évaporation même, l'hydrate se décomposait et l'oxyde

anhydre devenait insoluble dans les alcalis. Mais d'autres hydrates plus stables que les précédents, et principalement les hydrates d'acide stannique et d'acide antimonique, devaient me fournir des exemples bien remarquables d'acides produisant avec les bases des groupements ternaires formés d'un acide, d'une base et d'eau.

J'ai donc repris, sous ce nouveau point de vue, l'étude des stannates et des antimoniates, que j'avais déjà commencée dans mes recherches sur les acides métalliques.

Stannates et métastannates.

Je crois avoir démontré, dans mon Mémoire sur les acides métalliques, que les deux acides stanniques préparés, 1° en décomposant le bichlorure d'étain, 2° en attaquant l'étain par l'acide azotique, différaient entre eux par leur équivalent; et que l'acide produit par l'acide azotique et l'étain, que j'ai nommé *acide métastannique*, avait un équivalent beaucoup plus fort que l'acide stannique.

Ce fait se trouvait en opposition avec les principes qu'avait professés M. Berzelius. Le célèbre chimiste suédois avait considéré jusqu'alors les deux acides stanniques comme isomériques et possédant le même équivalent.

Depuis la publication de mon Mémoire, M. Berzelius a de nouveau soutenu son ancienne opinion. Quoique les objections de M. Berzelius n'aient pas été appuyées sur de nouvelles expériences; par déférence pour l'illustre chimiste suédois, j'ai cru devoir soumettre la question à de nouvelles épreuves expérimentales : j'ose espérer que les faits nouveaux que je vais faire connaître, et qui confirment mes premiers travaux, paraîtront décisifs aux yeux de tous les chimistes.

Il n'existe pas de doute sur l'équivalent de l'acide stannique que j'ai représenté, dans mon premier travail, par

la formule

$$Sn\,O^2;$$

j'ai obtenu, en effet, des stannates de potasse et de soude parfaitement cristallisés, dans lesquels $Sn\,O^2$ se trouve combiné à 1 équivalent de base : aussi les objections de M. Berzelius portent-elles seulement sur la détermination de l'équivalent de l'acide métastannique.

On sait que les métastannates de potasse et de soude sont incristallisables; pour isoler ces sels, j'avais eu recours, dans mes premières recherches, à l'alcool, qui les précipite de leur dissolution dans l'eau.

M. Berzelius pense qu'en employant l'alcool j'ai opéré la décomposition du sel neutre, que je l'ai transformé en sel alcalin soluble et en sel acide qui s'est précipité : ainsi, d'après M. Berzelius, le sel que j'aurais soumis à l'analyse était un sel acide. En le considérant comme un sel neutre, j'ai dû obtenir, pour l'équivalent de l'acide métastannique, un nombre trop fort.

Pour que les objections de M. Berzelius fussent fondées, il faudrait supposer que j'eusse méconnu la présence d'un métastannate alcalin dans les liqueurs alcooliques.

Je dirai d'abord qu'en employant l'alcool pour précipiter le métastannate soluble, je n'avais ajouté que quelques gouttes de ce liquide rendu préalablement alcalin dans la dissolution de métastannate, et que, de plus, j'avais constaté qu'après la précipitation par l'alcool, il ne restait pas d'acide métastannique dans la liqueur.

Toutefois, pour réfuter d'une manière complète les objections de M. Berzelius, j'ai voulu préparer les métastannates dans des circonstances telles, qu'il fût impossible de supposer que ces sels fussent acides : j'ai essayé alors de précipiter les métastannates alcalins de leur dissolution aqueuse, au moyen d'un excès d'alcali. L'expérience a parfaitement réussi; car, d'après mes observations récentes,

les métastannates de potasse et de soude sont complétement insolubles dans un grand excès d'alcali.

Les sels que j'ai analysés ont été préparés en présence d'un excès considérable d'alcali ; il est donc impossible de supposer qu'ils sont acides.

L'analyse de ces sels m'a conduit à un résultat bien différent de celui de M. Berzelius.

En effet, l'équivalent de l'acide métastannique, que j'avais représenté dans mon premier Mémoire par la formule

$$Sn^3 O^6,$$

devient

$$Sn^5 O^{10}$$

d'après mes nouvelles analyses. Cette différence s'explique facilement.

Je préparais autrefois les métastannates en faisant bouillir de l'acide métastannique avec des alcalis, et en précipitant ces dissolutions par l'alcool : j'ai reconnu récemment que, pendant l'ébullition, une partie du métastannate se transforme en stannate ; en traitant ensuite la liqueur par l'alcool, je précipitais un mélange ou peut-être une combinaison de stannate et de métastannate. L'analyse d'un pareil sel devait donc conduire à une formule comprise entre celle de l'acide métastannique $Sn^5 O^{10}$ et celle de l'acide stannique $Sn O^2$.

C'est ainsi que j'avais été conduit à représenter l'acide métastannique par la formule

$$Sn^3 O^6.$$

Mais je prépare actuellement des métastannates qui ne peuvent contenir de traces de stannate ; aussi leur analyse donne-t-elle toujours un équivalent d'acide métastannique représenté par la formule

$$Sn^5 O^{10}.$$

Les objections de M. Berzelius ont donc eu l'avantage de me faire rectifier l'équivalent de l'acide métastannique.

Ces résultats généraux étant une fois énoncés, je ferai connaître les propriétés et la composition des métastannates de potasse et de soude, que je n'avais pas obtenus à l'état de pureté dans mes premières recherches.

Métastannate de potasse.

Je prépare le métastannate de potasse en dissolvant à froid l'acide métastannique dans une dissolution de potasse étendue. J'ajoute dans cette dissolution des fragments de potasse caustique qui déterminent la précipitation du métastannate de potasse, sous la forme d'un précipité blanc et grenu. Je décante alors la liqueur alcaline; j'enlève le précipité avec un couteau de platine et je le porte sur une assiette de porcelaine dégourdie qui le dessèche en quelques minutes; pour opérer une dessiccation complète du métastannate de potasse, on ne doit mettre sur la porcelaine dégourdie qu'une couche très-mince de ce sel. Le métastannate de potasse est ensuite exposé dans l'étuve pendant plusieurs heures à une température de 130 degrés.

La précipitation du métastannate de potasse par un excès d'alcali se fait d'une manière si complète, qu'il m'est souvent arrivé, après cette précipitation, de ne pas trouver de traces d'acide métastannique dans les liqueurs alcalines décantées.

Le métastannate de potasse, qui paraissait grenu dans la liqueur alcaline, est résineux et transparent lorsqu'il a été desséché: il est entièrement soluble dans l'eau; sa dissolution est très-alcaline et n'abandonne pas de cristaux par l'évaporation; traitée par un acide, elle donne un précipité d'acide métastannique qui est insoluble dans l'acide azotique.

Le métastannate de potasse, comme je l'avais établi dans mes premières recherches, se transforme en stannate de potasse quand on le chauffe avec un excès de potasse; j'ai reconnu récemment que cette transformation pouvait même

s'opérer à froid quand on soumet pendant plusieurs jours du métastannate de potasse à l'influence d'une dissolution très-concentrée de potasse.

Analyses du métastannate de potasse.

Les analyses dont je vais présenter les résultats ont été faites sur des sels desséchés préalablement à une température de 130 degrés.

Première analyse.

Métastannate de potasse......	1,010
Potasse..................	0,107

D'où 10,5 pour 100 de potasse.

Dans cette analyse, l'acide métastannique n'a pas été déterminé.

Deuxième analyse.

Métastannate de potasse......	0,890
Acide métastannique........	0,737
Potasse..................	0,094

D'où 82,8 pour 100 d'acide métastannique;
Et 10,5 pour 100 de potasse.

Troisième analyse.

Métastannate de potasse......	1,006
Acide métastannique........	0,830

D'où 82,5 pour 100 d'acide métastannique.

La potasse n'a pas été déterminée.

Quatrième analyse.

Métastannate de potasse......	0,815
Acide métastannique........	0,658
Potasse..................	0,0892

D'où 80,7 pour 100 d'acide métastannique;
Et 10,9 pour 100 de potasse.

Cinquième analyse.

Métastannate de potasse......	0,672
Potasse..................	0,073
Acide métastannique........	0,547

D'où 10,8 pour 100 de potasse;
Et 81,3 pour 100 d'acide métastannique.

En déterminant, d'après les analyses précédentes, la formule du métastannate de potasse, on trouve

$$Sn^5O^{10}, KO, 4HO;$$

cette formule conduit à une composition en centièmes qui s'accorde suffisamment avec les résultats analytiques que je viens de transcrire.

Composition théorique du métastannate de potasse.

Acide métastannique....... ..	81,8
Potasse..................	10,3
Eau...	7,9

Le métastannate de potasse présente une propriété dont je dois faire ressortir ici toute l'importance : ce sel, comme je l'ai dit, est soluble dans l'eau et conserve encore sa solubilité lorsqu'on l'a desséché à 130 degrés; mais une calcination au rouge lui fait éprouver une altération profonde: on reconnait que, dans ce cas, le sel dégage l'eau qu'il contient; si alors on le reprend par l'eau, ce liquide dissout de la potasse libre qui ne retient en combinaison que des traces d'acide métastannique, et il reste une partie insoluble qui est de l'acide métastannique presque pur. Le métastannate de potasse a donc été décomposé par la calcination.

Pour reconnaître si cette décomposition était complète, j'ai calciné au rouge du métastannate de potasse dont la composition m'était connue, et j'ai déterminé la proportion d'acide et de base que l'eau pouvait séparer.

Je rapporterai ici les résultats de cette expérience :

Métastannate de potasse..............	0,653
Acide métastannique obtenu en traitant le sel calciné par l'eau	0,516

D'où 79 pour 100.

On voit que, par la calcination qui a déterminé l'élimination de l'eau, le métastannate de potasse s'est décomposé en acide métastannique et en potasse, et que l'eau a pu séparer 79 pour 100 d'acide d'un sel qui en contenait 81 pour 100.

Un fait semblable se reproduira plus loin et d'une manière plus nette encore, pour le métastannate de soude.

Ainsi l'acide métastannique, semblable aux hydrates d'oxyde de cuivre, de protoxyde d'étain, etc., ne se combine aux bases qu'à l'état d'hydrate, et engendre des sels ternaires formés d'un acide, d'une base et d'eau; lorsqu'on enlève à ces sels l'eau qu'ils contiennent, le groupement salin se trouve détruit.

L'acide métastannique m'a donc permis d'isoler une combinaison saline dans laquelle l'acide se trouve combiné à l'état d'hydrate et perd ses propriétés acides en se déshydratant.

Métastannate de soude.

Le métastannate de soude a été préparé comme le métastannate de potasse en faisant réagir à froid une dissolution concentrée de soude sur de l'acide métastannique.

Ce sel est à peine soluble dans l'eau; aussi, quand on traite l'acide métastannique par la soude, obtient-on un composé blanc que l'on pourrait prendre pour de l'acide métastannique, et qui cependant est le sel de soude.

Ce sel est blanc, grenu et cristallin; il se dessèche plus facilement que le sel de potasse sur la porcelaine dégourdie; il se dissout entièrement dans une grande quantité

d'eau froide, mais se décompose par la plus faible élévation de température.

Il suffit, en effet, de chauffer du métastannate de soude à 60 degrés pour le décomposer en soude caustique et en acide métastannique. La température de l'ébullition opère la même décomposition : si l'on fait bouillir une dissolution de métastannate de soude bien claire, on la voit se troubler et laisser déposer de l'acide métastannique; l'eau bouillante ne dissout pas de traces de métastannate de soude et le décompose entièrement; cette décomposition est assez complète pour que le métastannate de soude entièrement soluble dans l'eau froide, et jeté dans l'eau bouillante, donne une dissolution de soude qui ne retient pas de trace d'acide métastannique et qui ne précipite pas par l'acide azotique.

L'influence que l'eau exerce sur le groupement salin qui constitue le métastannate de soude, se montre donc ici avec la plus grande netteté, et il me paraît impossible de nier désormais que, dans certains sels, l'eau devient un élément indispensable et qui détermine la décomposition du sel lorsqu'on cherche à l'éliminer.

Composition du métastannate de soude.

Première analyse.

Métastannate de soude calciné	0,749
Acide métastannique.........	0,693
Soude	0,056

D'où 92,5 pour 100 d'acide métastannique;
Et 7,4 pour 100 de soude.

Seconde analyse.

Métastannate de soude calciné.	1,142
Acide métastannique........	1,049
Soude....................	0,093

D'où 92,0 pour 100 d'acide métastannique;
Et 8,1 pour 100 de soude.

En représentant le métastannate de soude anhydre par la formule

$$Sn^5O^{10}, NaO,$$

la théorie donne 7,7 pour 100 de soude et 92,3 pour 100 d'acide métastannique.

Il résulte des analyses approximatives que j'ai faites, que la quantité d'eau contenue dans le métastannate de soude doit être exprimée par 4 équivalents; mais cette détermination n'a pu être faite avec exactitude, parce que le métastannate de soude perd son eau avec une grande facilité, et il devient difficile alors de distinguer l'eau de combinaison de l'eau d'interposition : je me suis donc attaché, dans cette partie de mon travail, à constater d'abord que le métastannate de soude était un sel hydraté, et que le rapport de l'acide à la base était le même que dans le sel de potasse.

Les autres métastannates sont insolubles; ils se produisent par précipitation, et contiennent, comme les sels alcalins, une certaine proportion d'eau qu'on ne peut enlever sans déterminer en même temps leur décomposition.

Après avoir constaté l'influence si curieuse que l'eau exerce sur la constitution des métastannates, j'ai voulu rechercher si les stannates cristallisés qui sont hydratés, comme je l'ai prouvé dans mes précédentes recherches, se décomposaient en devenant anhydres.

Dans ce but, j'ai calciné au rouge du stannate de potasse cristallisé; j'ai reconnu que ce sel ne perdait pas dans ce cas sa solubilité dans l'eau, et que sous l'influence des acides, il donnait encore de l'acide stannique caractérisé par sa solubilité complète dans l'acide azotique.

Les faits qui précèdent, établissent donc des différences bien tranchées entre les acides métastannique et stannique.

On voit, en effet, que l'acide métastannique anhydre est représenté par la formule

$$Sn^5 O^{10},$$

et que l'acide stannique a pour composition SnO^2. De plus, l'acide métastannique doit être rangé au nombre de ces acides métalliques peu énergiques qui ne peuvent se combiner aux bases qu'à l'état d'hydrate, et forment des groupements salins qui contiennent de l'eau *de constitution* indispensable à l'existence du sel.

L'acide métastannique, amené à l'état anhydre par la calcination, a perdu tout caractère acide et est devenu entièrement insoluble dans les dissolutions alcalines même concentrées: il est bien attaqué par les alcalis caustiques; mais ces derniers le changent alors en acide stannique et produisent ainsi des stannates cristallisables. J'espère démontrer plus tard qu'un grand nombre d'acides peuvent, comme l'acide stannique, constituer deux ou plusieurs états isomériques qui diffèrent entre eux par leur équivalent et la constitution même de leurs sels.

Hydratation des acides stannique et métastannique.

Les hydrates d'acide métastannique présentent un exemple frappant de l'instabilité des hydrates et du nombre des combinaisons qu'un même oxyde peut former avec l'eau.

Les analyses de l'acide métastannique hydraté, que j'avais faites précédemment et que j'ai confirmées depuis, démontrent que cet hydrate, desséché dans l'air sec à la température ordinaire, doit être représenté par la formule

$$Sn^5 O^{10}, 10 HO.$$

Ce premier hydrate est caractérisé par une insolubilité complète dans l'ammoniaque.

Lorsqu'on le soumet à une dessiccation dans le vide, il

perd 5 équivalents d'eau et se transforme en

$$Sn^5O^{10}, 5HO,$$

comme le démontre l'analyse suivante :

Acide métastannique desséché dans le vide.	0,637
Eau	0,072

D'où 11,3 pour 100 d'eau.

En représentant cet hydrate par la formule

$$Sn^5O^{10}, 5HO,$$

la théorie donne 10,7 pour 100 d'eau.

L'hydrate précédent, soumis pendant plusieurs heures à une dessiccation dans l'étuve à la température de 130 degrés, perd un nouvel équivalent d'eau.

Première analyse.

Acide métastannique desséché à 130 degrés	1,460
Eau....................................	0,128

D'où 8,8 pour 100 d'eau.

Seconde analyse.

Acide métastannique desséché à 130 degrés.	0,380
Eau....................................	0,033

D'où 8,7 pour 100 d'eau.

En représentant cet hydrate par la formule

$$Sn^5O^{10}, 4HO,$$

la théorie donne 8,7 pour 100 d'eau.

Enfin, par une dessiccation à 160 degrés, l'acide métastannique peut perdre un nouvel équivalent d'eau. Si l'on fait dissoudre dans un alcali un des hydrates précédents et qu'on le précipite au moyen d'un acide, on obtient encore de l'acide métastannique insoluble dans l'acide azotique, mais qui présente la propriété caractéristique de se dissoudre dans l'ammoniaque.

On voit donc que l'acide métastannique paraît former au moins cinq hydrates différents.

On peut considérer l'acide métastannique desséché dans le vide comme représentant l'état d'hydratation le plus constant de cet acide; il a pour composition $Sn^5O^{10}, 5HO$.

En réagissant sur cet hydrate, les bases se substituent simplement à un équivalent d'eau et forment les métastannates neutres qui sont représentés d'une manière générale par la formule suivante :

$$Sn^5O^{10}, MO, 4HO.$$

L'acide stannique, retiré d'un stannate de potasse cristallisé et desséché dans le vide, m'a présenté la composition suivante :

Acide stannique......	0,578
Eau.................	0,065

D'où 11,2 pour 100 d'eau.

Cette composition correspond à la formule

$$SnO^2, HO.$$

Les acides stannique et métastannique, desséchés dans le vide, ont donc la même composition en centièmes.

Acide antimonique et antimoniates.

Les faits qui précèdent m'ont engagé à reprendre l'examen des antimoniates dont l'histoire présentait encore une certaine obscurité.

Il résulte de mes nouvelles recherches sur l'acide antimonique, que cet acide, semblable à l'acide stannique, peut exister sous deux états différents et constituer deux acides particuliers formant avec les bases deux espèces de sels qui diffèrent entre eux par toutes leurs propriétés.

Pour éviter toute confusion, j'ai donné à ces acides des noms différents; l'un a été nommé *acide méta-antimonique*, et j'ai conservé à l'autre le nom d'*acide antimonique*.

L'acide antimonique a été particulièrement étudié par M. Berzelius; c'est lui qui forme avec la potasse un sel neutre gommeux et un bisel presque insoluble dans l'eau; il prend naissance quand on calcine l'antimoine avec du nitre.

J'ai déterminé la quantité d'eau contenue dans l'hydrate d'acide antimonique, en analysant l'acide précipité de l'antimoniate de potasse gommeux au moyen de l'acide azotique, et desséché à la température ordinaire dans un courant d'air.

Acide antimonique	0,439
Eau..................	0,095

D'où 21,7 pour 100 d'eau.

En représentant l'acide antimonique par la formule

$$Sb^2O^5, 5HO,$$

la théorie donne 21,0 pour 100 d'eau.

J'ai soumis à une nouvelle analyse l'antimoniate de potasse gommeux, dans le but de déterminer principalement la quantité d'eau que ce sel retenait après une dessiccation dans le vide :

Sel..................	0,772
Eau..................	0,140

D'où 18,1 pour 100 d'eau.

En représentant ce sel par la formule

$$Sb^2O^5, KO, 5HO,$$

la théorie donne 17,2 pour 100 d'eau.

Cet antimoniate de potasse peut former avec l'eau différents hydrates.

Lorsqu'on le chauffe pendant plusieurs heures à 160 degrés, il perd 2 équivalents d'eau, et devient $Sb^2O^5,KO,3HO$:

Sel....................	0,666
Eau	0,067

D'où 10,0 pour 100 d'eau.

La théorie donne 11,0 pour 100 d'eau.

En perdant ces 2 équivalents d'eau, l'antimoniate de potasse a éprouvé une modification profonde ; il est devenu complétement insoluble dans l'eau froide : il ne reprend ses 2 équivalents d'eau que par l'action prolongée de l'eau bouillante.

Si l'on chauffe l'antimoniate de potasse au rouge, il se déshydrate entièrement : dans cet état, l'eau froide n'en dissout plus de traces ; mais l'eau bouillante peut, à la longue, le transformer en antimoniate gommeux $Sb^2O^5,KO,5HO$.

Lorsqu'on attaque à chaud 1 partie d'antimoine par 4 parties de nitre, le corps blanc que l'on obtient est, en grande partie, de l'antimoniate de potasse neutre et anhydre, qui paraît insoluble dans l'eau, mais qui se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante après une longue ébullition.

Si j'insiste ici sur les combinaisons que l'antimoniate de potasse peut former avec l'eau, c'est qu'ils me paraissent différer, sous certains rapports, des hydrates produits ordinairement par les sels.

Il serait difficile, je crois, de citer d'autres exemples de sels qui, en se déshydratant, perdent entièrement leur solubilité dans l'eau, et qui ne s'hydratent ensuite que par l'action prolongée de l'eau bouillante.

L'eau me paraît donc exercer une influence toute spéciale sur l'antimoniate de potasse.

L'examen des autres antimoniates ne m'a présenté aucun fait particulier que je doive rapporter ici.

J'ai analysé l'antimoniate d'ammoniaque, qui est un sel blanc complétement insoluble dans l'eau. Je citerai plus loin les résultats de mon analyse.

Acide méta-antimonique.

Je donne le nom d'*acide méta-antimonique* à l'acide qui se précipite lorsqu'on décompose par l'eau le perchlorure d'antimoine.

Cet acide prend encore naissance quand on calcine l'antimoniate de potasse avec un excès d'alcali.

Je considère l'acide méta-antimonique comme un acide bibasique, qui forme avec les bases deux espèces de sels, représentés d'une manière générale par les formules suivantes :

Méta-antimoniate neutre...	$Sb^2O^5, 2MO$;
Méta-antimoniate acide....	Sb^2O^5, MO, HO.

Les méta-antimoniates neutres ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'alcali, et se décomposent, sous l'influence des dissolvants, en sels acides.

Les méta-antimoniates acides Sb^2O^5, MO, HO ont la même composition que les antimoniates neutres Sb^2O^5, MO, ou du moins ne diffèrent de ces derniers sels que par 1 équivalent d'eau; aussi observe-t-on que, sous des influences très-faibles, les méta-antimoniates se changent en antimoniates. Ce rapprochement constitue un des points les plus intéressants de l'histoire de l'acide antimonique.

J'ai cherché pendant longtemps des caractères qui pussent me permettre d'établir une différence tranchée entre les acides antimonique et méta-antimonique; mes résultats n'ont pas été aussi satisfaisants que je l'aurais désiré, parce que l'acide méta-antimonique se transforme très-facilement, au sein même de l'eau, en acide antimonique. Cependant je crois avoir reconnu que l'acide méta-antimonique se dissout à la longue dans l'ammoniaque froide, tandis que l'acide antimonique est entièrement insoluble dans cet alcali. L'acide méta-antimonique paraît se dissoudre aussi dans les acides plus rapidement que l'acide antimonique. L'acide

méta-antimonique se dissout entièrement dans une grande quantité d'eau froide, et se précipite de cette dissolution par l'action des acides.

L'acide méta-antimonique paraît être moins hydraté que l'acide antimonique ; il est représenté par la formule

$$Sb^2O^5, 4HO.$$

Acide.............	0,742
Eau..............	0,127

D'où 17,1 pour 100 d'eau.

La théorie donne 17,5 pour 100 d'eau.

Méta-antimoniates de potasse.

J'ai confirmé dans cette partie de mes recherches les faits que j'avais consignés dans mon Mémoire sur les acides métalliques.

J'ai reconnu, comme je l'avais annoncé précédemment, que l'acide antimonique, chauffé avec un grand excès de potasse, produit le méta-antimoniate de potasse neutre à 2 équivalents de base, $Sb^2O^5, 2KO$: ce sel n'est stable qu'en présence d'un grand excès de potasse, et se décompose sous l'influence de l'eau en donnant le sel $Sb^2O^5, KO, 7HO$, que j'avais appelé, dans mon premier Mémoire, *antimoniate grenu*, et que je nomme maintenant *méta-antimoniate de potasse acide*.

J'ai voulu déterminer de nouveau la quantité d'eau contenue dans ce sel ; les résultats que j'ai obtenus ont confirmé mes anciennes analyses :

Sel................	0,272
Eau..............	0,060

D'où 22 pour 100.

En représentant ce sel par la formule

$$Sb^2O^5, KO, 7HO,$$

la théorie donne 22,5 pour 100 d'eau.

Quoique l'antimoniate de potasse $Sb^2O^5,KO,5HO$ ait la même composition que le méta-antimoniate acide de potasse $Sb^2O^5,KO,7HO$, ou que du moins ces deux sels ne diffèrent que par 2 équivalents d'eau, ils présentent un ensemble de propriétés qui établissent entre eux des différences bien tranchées.

L'un est gommeux et incristallisable; l'autre est grenu et cristallin. L'antimoniate de potasse ne précipite pas les sels de soude, tandis que le méta-antimoniate les précipite immédiatement; la dissolution de l'antimoniate de potasse est précipitée en flocons blancs, abondants, par le chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que la dissolution de méta-antimoniate n'est pas troublée par les sels ammoniacaux.

Comme ces deux sels ne diffèrent entre eux que par de l'eau, il est facile de transformer l'antimoniate en méta-antimoniate, et réciproquement.

Ainsi, le méta-antimoniate de potasse en dissolution dans l'eau se change rapidement en antimoniate; et l'antimoniate que l'on soumet à une légère dessiccation perd 2 équivalents d'eau et se transforme en méta-antimoniate; mais, dans ce cas, si l'on soumet ce sel à une dessiccation trop prolongée, il devient insoluble dans l'eau, en produisant l'antimoniate que j'ai décrit précédemment, et qui a pour formule

$$Sb^2O^5, KO, 3HO.$$

Comme, depuis la publication de mon premier Mémoire sur les antimoniates, le méta-antimoniate de potasse a été employé généralement dans les laboratoires pour caractériser les sels de soude, et que la préparation de ce sel a présenté de grandes difficultés à plusieurs chimistes, je ferai connaître le procédé de préparation que j'emploie actuellement, et qui permet d'obtenir en quelques heures 1 kilogramme de méta-antimoniate de potasse.

Je commence par attaquer, dans un creuset de terre, sous l'influence d'une température rouge, 1 partie d'antimoine

par 4 parties de nitre; il se produit de l'antimoniate de potasse anhydre insoluble : je lave ce sel à l'eau froide pour enlever l'azotite et l'azotate de potasse en excès qu'il retient ordinairement.

Je fais alors bouillir dans l'eau, pendant deux ou trois heures, l'antimoniate de potasse, afin de le transformer en antimoniate gommeux et soluble; je remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore. Pendant cette ébullition, la plus grande partie de l'antimoniate se dissout; il ne reste qu'une petite quantité de bi-antimoniate de potasse insoluble que je sépare par le filtre.

J'évapore alors la dissolution d'antimoniate de potasse gommeux en ajoutant dans la liqueur plusieurs fragments de potasse à l'alcool, de manière à la rendre très-caustique. Je retire de temps à autre quelques gouttes de liqueur, et j'essaye si, par le refroidissement, elle se prend en masse cristalline. Lorsqu'elle commence à cristalliser, j'arrête l'évaporation; le méta-antimoniate de potasse se dépose en abondance : je décante la liqueur alcaline, et je fais dessécher le sel sur des plaques de porcelaine dégourdie.

Ce sel contient toujours un excès d'alcali; on doit le laver à deux ou trois reprises avant de s'en servir comme réactif. Comme le méta-antimoniate de potasse se décompose lorsqu'il est en dissolution dans l'eau, il est convenable de le conserver à l'état sec, et de le dissoudre au moment même où l'essai doit être fait.

Le méta-antimoniate de potasse peut être employé pour reconnaître la présence de la soude dans la potasse du commerce.

Pour faire un pareil essai, qui exige à peine dix minutes, on doit peser la potasse à essayer sous le poids de 1 gramme, la dissoudre dans une petite quantité d'eau et la saturer par un excès d'acide chlorhydrique : la dissolution est évaporée à sec dans une petite capsule de porcelaine ou de platine.

Le chlorure de potassium, qui est alors parfaitement

neutre, est redissous dans un peu d'eau et traité par la dissolution de méta-antimoniate de potasse. Si la potasse contient 2 ou 3 centièmes de soude, le précipité se forme presque instantanément ; si la proportion est plus faible, il faut attendre quelque temps, et agiter pour déterminer la précipitation.

Ce réactif est d'une grande sensibilité; des expériences synthétiques m'ont appris que le méta-antimoniate de potasse peut indiquer un demi-centième de carbonate de soude dans une potasse du commerce.

Méta-antimoniate d'ammoniaque.

Ce sel n'avait été décrit jusqu'alors par aucun chimiste.

J'ai préparé le méta-antimoniate d'ammoniaque en précipitant d'abord par une grande quantité d'eau le perchlorure d'antimoine très-pur, afin d'obtenir l'acide méta-antimonique hydraté, et j'ai abandonné pendant plusieurs semaines cet acide dans une dissolution concentrée d'ammoniaque.

L'acide méta-antimonique s'est dissous lentement dans l'ammoniaque, et a produit un méta-antimoniate contenant 2 équivalents d'ammoniaque pour 1 équivalent d'acide et correspondant au sel de potasse bibasique $Sb^2O^5, 2KO$.

Le méta-antimoniate d'ammoniaque bibasique paraît difficile à isoler; mais lorsqu'on verse dans sa dissolution aqueuse quelques gouttes d'alcool, on voit se précipiter un sel cristallin contenant 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent de base, et correspondant au méta-antimoniate de potasse acide.

Ce sel m'a présenté la composition suivante :

Détermination de l'acide antimonique.

Sel....................	0,386
Acide antimonique.......	0,263

D'où 68,1 pour 100 d'acide antimonique.

Détermination de l'azote.

Sel..............	0,500
Azote............	0,027

D'où 5,4 pour 100.

Détermination de l'hydrogène.

Sel..............	0,266
Eau............	0,104

D'où 4,3 pour 100 d'hydrogène.

En représentant le méta-antimoniate d'ammoniaque par la formule

$$Sb^2O^5, AzH^3, HO, 6HO,$$

la théorie donne 5,6 pour 100 d'azote, 68,2 d'acide antimonique, 4,0 d'hydrogène.

On voit que ce sel contient 1 équivalent d'eau de moins que le méta-antimoniate de potasse $Sb^2O^5, KO, 7HO$. Cette déshydratation partielle est due probablement à l'alcool qui a été employé pour précipiter le sel ammoniacal.

Le méta-antimoniate d'ammoniaque peut servir à caractériser les sels de soude; car il précipite cette base de ses dissolutions avec la même facilité que le méta-antimoniate de potasse.

J'ai dit précédemment que l'antimoniate de potasse pouvait perdre complétement sa solubilité dans l'eau en se déshydratant; le méta-antimoniate d'ammoniaque éprouve une transformation semblable, et peut aussi devenir presque insoluble en perdant une partie de son eau.

Il suffit de le soumettre à la plus faible élévation de température pour le déshydrater partiellement et le transformer en antimoniate insoluble.

Si l'on fait bouillir ce sel dans l'eau, on le voit perdre son aspect cristallin et se changer en une poudre blanche qui constitue l'antimoniate d'ammoniaque insoluble; dans ce cas, il ne s'élimine pas de traces d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait dissoudre à chaud dans de l'ammoniaque les acides antimonique ou méta-antimonique, c'est toujours de l'antimoniate d'ammoniaque insoluble qui se dépose par le refroidissement : le méta-antimoniate d'ammoniaque cristallin ne peut s'obtenir qu'en laissant digérer à froid de l'acide méta-antimonique dans de l'ammoniaque; et encore arrive-t-il souvent qu'une grande partie du méta-antimoniate se change en antimoniate d'ammoniaque amorphe. Cette déshydratation m'a paru se produire principalement sous l'influence d'un excès trop considérable d'ammoniaque.

Le méta-antimoniate d'ammoniaque acide présente la propriété curieuse de se changer spontanément, et à la température ordinaire, en antimoniate insoluble : c'est même ainsi que j'ai vu se décomposer tous les échantillons de méta-antimoniate d'ammoniaque que j'avais préparés.

Le méta-antimoniate d'ammoniaque, cristallin et parfaitement desséché, avait été enfermé dans des flacons bien bouchés : au bout de quelques jours, les cristaux sont devenus légèrement humides, farineux; ils avaient perdu complétement leur solubilité dans l'eau et se trouvaient transformés en antimoniate.

L'antimoniate d'ammoniaque insoluble, desséché dans le vide, a présenté la composition suivante :

Détermination de l'acide antimonique.

Sel.............	0,562
Acide antimonique.	0,416

D'où 74,0 pour 100 d'acide.

Détermination de l'azote.

Sel.............	0,969
Azote...........	0,0541

D'où 5,5 pour 100 d'azote.

En représentant ce sel ammoniacal par la formule

$$Sb^2O^5, AzH^3, HO, 4HO,$$

la théorie donne 73,3 pour 100 d'acide antimonique, et 6,0 pour 100 d'azote.

On voit donc que ce sel diffère du méta-antimoniate d'ammoniaque par 2 équivalents d'eau.

Tels sont les faits nouveaux que m'a présentés l'étude des antimoniates; ils démontrent, je crois, d'une manière évidente, qu'il existe deux acides antimoniques pouvant prendre des quantités de base différentes pour former des sels neutres.

Les biméta-antimoniates sont isomériques avec les antimoniates neutres : ces deux classes de sels se distinguent facilement l'une de l'autre ; la première précipite les sels de soude, et la seconde ne les précipite pas.

Résumé.

Les faits consignés dans ce premier travail sur les hydrates me permettent de poser les conclusions suivantes :

1°. Ce n'est pas l'eau qui, dans la plupart des cas, détermine l'acidité des acides; car il existe un grand nombre d'acides qui peuvent être amenés à l'état anhydre sans perdre leur propriété de se combiner aux bases, et de déplacer de leurs combinaisons salines les acides moins fixes qu'eux.

2°. Plusieurs hydrates, tels que ceux de protoxyde d'étain, de bioxyde de cuivre, de sesquioxyde de chrome, qui peuvent être considérés comme des acides faibles, ne doivent leur acidité qu'à l'eau qu'ils contiennent, et deviennent insolubles dans les alcalis en perdant leur eau de combinaison. Il est impossible d'isoler les combinaisons de ces hydrates avec les bases, parce que l'eau qui détermine l'acidité de l'hydrate s'élimine pendant l'évaporation du sel, et l'oxyde se précipite alors à l'état anhydre.

3°. Le second degré de combinaison de l'étain avec l'oxygène présente l'exemple curieux d'un même oxyde pouvant former deux acides qui diffèrent non-seulement par leurs propriétés, mais encore par leur équivalent.

L'un de ces acides, l'acide stannique, a pour formule

$$SnO^2, HO;$$

les stannates sont représentés par $SnO^2 MO$. L'autre, l'acide métastannique, a pour composition

$$Sn^5O^{10}, 10 HO.$$

Cet acide devient dans le vide, $Sn^5O^{10}, 5HO$; et, par une dessiccation à 130 degrés, $Sn^5O^{10}, 4HO$.

Les métastannates neutres de potasse et de soude sont représentés par $Sn^5O^{10}, KO, 4HO$; $Sn^5O^{10}, NaO, 4HO$. Lorsqu'on déshydrate un métastannate, l'acide métastannique perd toute propriété acide, et abandonne complétement la base à laquelle il était uni.

Ainsi l'acide métastannique diffère, non-seulement de l'acide stannique par son équivalent, mais encore par la propriété de former avec les bases des sels qui ne peuvent exister sans eau.

L'acide métastannique doit donc être rangé au nombre des acides qui ne doivent leur acidité qu'à leur eau d'hydratation.

4°. Le second degré de combinaison de l'antimoine avec l'oxygène peut former deux acides différents : l'un est l'acide antimonique, qui produit avec les bases des sels neutres représentés par la formule

$$Sb^2O^5, MO.$$

L'autre est un acide que j'ai nommé *méta-antimonique*, qui peut former avec les bases deux classes de sels représentés par les formules suivantes :

$$Sb^2O^5, 2MO \quad \text{et} \quad Sb^2O^5, MO, HO.$$

Les méta-antimoniates sont surtout caractérisés par la propriété de précipiter les sels de soude de leurs dissolutions, tandis que les antimoniates ne présentent pas ce caractère.

Les antimoniates peuvent se transformer en méta-antimoniates sous l'influence d'un excès d'alcali.

5°. L'eau exerce une grande influence sur les propriétés des antimoniates et des méta-antimoniates, suivant sa proportion; elle rend ces sels solubles ou insolubles dans l'eau.

6°. L'eau paraît influer aussi sur les propriétés basiques de certains oxydes métalliques : c'est ainsi que l'hydrate de protoxyde de cuivre se dissout dans tous les acides et forme des sels de protoxyde de cuivre, tandis que le protoxyde de cuivre anhydre a perdu la propriété de se combiner directement aux acides qui le transforment, comme on le sait, en cuivre métallique et en bioxyde de cuivre.

NOTE SUR L'ACIDE SULFUREUX ET SUR SA COMBINAISON AVEC L'EAU;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE.

(Présentée à l'Académie des Sciences, le 3 juillet 1848.)

Parmi les faits nombreux qui s'offrent journellement à l'observation du chimiste, il en est qui, par leur importance, par leur nouveauté, nous frappent d'une manière toute particulière, qui enrichissent le domaine de la science en l'agrandissant, en ouvrant des voies nouvelles d'investigation.

Il en est d'autres qui, au lieu d'augmenter la masse de nos connaissances, ont pour effet de modifier les idées qui nous ont été transmises sur un point déterminé de la science. Si l'observation de faits de cette nature frappe moins l'attention, elle n'en est pas moins utile aux véritables progrès de la science, en fixant nos idées sur des points litigieux, ou en nous faisant connaître avec plus de précision la nature intime, la constitution et les propriétés de corps déjà connus.

La Note que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie a pour objet l'étude de quelques faits de ce dernier genre, relatifs à l'acide sulfureux.

Il y a une vingtaine d'années, M. le professeur Aug. de la Rive observa que, lorsqu'on fait arriver dans une éprouvette entourée d'un mélange réfrigérant, de l'acide sulfureux humide, il s'y dépose, sous forme de petites lames blanches et minces, des cristaux dont l'aspect rappelle les cristaux d'hydrate de chlore.

Tous les chimistes qui ont préparé de l'acide sulfureux liquide et anhydre ont pu remarquer des cristaux de ce genre un peu au-dessus du liquide, dans les tubes en U destinés à la condensation de l'acide, lorsqu'on n'a pas la précaution d'employer des bouchons bien secs et de mettre en communication avec un tube desséchant le tube par lequel s'échappe dans l'air l'excès de gaz non condensé.

Il s'en forme encore, mais en petite quantité, aux dépens des vapeurs hygrométriques de l'atmosphère, lorsqu'on laisse évaporer spontanément l'acide liquide au contact de l'air.

L'espèce de neige qui se forme lorsqu'on projette de l'acide sulfureux liquide anhydre, soit goutte à goutte sur un verre de montre contenant un peu d'eau, soit en plus grande quantité dans une masse d'eau plus considérable, peut être rapportée, par sa nature, à ces mêmes cristaux dont nous venons de parler.

Enfin, la glace que l'on obtient lorsqu'on fait l'expérience de M. Boutigny, c'est-à-dire lorsqu'on place de l'acide sulfureux liquide anhydre et de l'eau dans une capsule de platine chauffée au rouge, soit dans la moufle d'un fourneau de coupelle, soit sur une bonne lampe à alcool à double courant d'air, témoigne assez, par son odeur, que ce n'est pas de l'eau pure congelée, mais tout au moins un mélange d'eau congelée et des cristaux dont nous venons de parler.

Dans la Note que je viens de rappeler, M. de la Rive avait donné de ces cristaux une analyse approximative. Voici, en substance, le procédé d'analyse qu'il avait suivi : Après avoir séché, au moyen du papier joseph, une certaine quantité de ces cristaux, il les pesait, puis les soumettait à une douce chaleur pour en faire dégager l'acide sulfureux ; ensuite il pesait l'eau qui restait comme résidu. La différence de poids lui donnait la proportion d'acide sulfureux.

M. de la Rive trouva ainsi, pour la composition de ces cristaux :

Acide sulfureux.......	20,00	100
Eau................	80,00	

Ces résultats seraient assez bien représentés par la formule

$$SO^2, 14HO.$$

Je n'ai pas besoin de faire ressortir ici tout ce que peut avoir de défectueux le procédé d'analyse suivi par M. de la Rive ; ce savant distingué le reconnaît lui-même avec la plus grande franchise dans sa Note, et il ajoute qu'il croit ce composé plus riche en acide sulfureux qu'il ne l'a trouvé dans ses analyses.

Dans un travail qui n'a été tiré qu'à un très-petit nombre d'exemplaires, je fus conduit, il y a neuf ans, à m'occuper du même sujet, et à reprendre les analyses de M. de la Rive, mais en suivant un autre procédé, susceptible d'une plus grande précision. Je suivis alors, dans la préparation de ces cristaux, un procédé qui avait beaucoup d'analogie avec celui qu'avait employé M. de la Rive; cependant, au lieu de faire arriver, comme le savant de Genève, l'acide sulfureux dans une éprouvette dont les parois avaient été préalablement humectées, je fis arriver *simultanément*, dans un flacon maintenu à — 6 ou — 8 degrés, de la vapeur d'eau en petite quantité, et de l'acide sulfureux gazeux en grand excès.

Les cristaux se forment en grande abondance, mais toujours confus et opaques comme dans le procédé de M. de la Rive.

Pour en faire l'analyse, j'en séchais rapidement une partie entre des feuilles de papier joseph, puis après les avoir pesés *approximativement*, je les plaçais pendant quelques instants dans un flacon plein d'acide sulfureux gazeux et sec, *à une température inférieure à* o *degré, mais supérieure à celle de la liquéfaction spontanée du gaz*, pour remédier, autant qu'il était possible, à l'altération superficielle qu'avaient pu éprouver ces cristaux pendant la dessiccation; je procédais ensuite à la pesée définitive, qui pouvait se faire très-rapidement.

J'introduisais alors les cristaux dans une fiole contenant environ les deux tiers de sa capacité de dissolution *saturée* de chlore dans l'eau distillée. Cette dissolution aqueuse de chlore était toujours employée très-froide. On agitait un peu pour faciliter la réaction du chlore sur l'eau et l'acide sulfureux, réaction instantanée, que l'on peut exprimer, comme chacun le sait, par la formule

$$SO^2 + Cl + HO = SO^3 + Cl H.$$

On précipitait, par une dissolution de chlorure de barium employée en excès, l'acide sulfurique provenant de cette réaction, après avoir acidulé la liqueur par un peu d'acide chlorhydrique pur.

La quantité d'acide sulfureux se déduisait facilement du poids du sulfate de baryte obtenu, au moyen de la proportion

$$SO^3, BaO : SO^2 :: p : x,$$

p représentant le poids du sulfate de baryte.

J'avais été conduit ainsi à reconnaître que les cristaux d'acide sulfureux hydraté, du moins dans les conditions dans lesquelles je m'étais placé, sont plus riches en acide sulfureux que ne l'avait trouvé M. de la Rive.

La moyenne de quatre analyses m'avait donné :

Acide sulfureux........	24,20
Eau,.................	75,80
	100,00

Cette moyenne s'éloigne assez peu de

24,48 d'acide,
75,52 d'eau,

que donnerait la formule

$$SO^2, 11 HO,$$

en admettant que cette formule soit l'expression de la composition des cristaux dont l'étude nous occupe.

Mais on pouvait faire à mes résultats, tout aussi bien qu'à ceux de M. de la Rive, une objection sérieuse, fondée; la voici :

La préparation de ces cristaux se fait à une température inférieure de plusieurs degrés à celle de la congélation de l'eau; par conséquent, une partie de cette eau peut très-bien se déposer à l'état de givre et se mélanger avec les cristaux d'hydrate. L'opacité de ces cristaux peut bien n'être qu'une conséquence de l'existence d'un pareil mélange. Dès lors, il peut arriver qu'en variant un peu les conditions de la préparation, on obtienne, par suite d'une variation dans la quantité relative d'eau congelée en nature, des mélanges cristallins plus ou moins riches en acide sulfureux, par conséquent mal définis, et de nature à nous induire en erreur.

La présence d'un très-grand excès d'acide sulfureux pendant la préparation n'écarterait même pas d'une manière certaine la difficulté.

Cette objection m'avait toujours paru si grave, que je n'avais qu'une confiance médiocre et tout à fait provisoire dans les résultats que je viens de rappeler; c'est même à

cause de cette circonstance que je ne leur donnai alors qu'une demi-publicité.

Je ne serais sans doute jamais revenu sur cette question sans un de ces accidents de laboratoire que l'on observe si fréquemment, et que malheureusement on néglige trop souvent au détriment de la science, soit parce qu'on se fait une idée fausse de la nature des composés qui se produisent ainsi, soit parce que le temps manque pour les examiner avec assez de soin et en temps utile.

On trouve dans tous les Traités de chimie, que lorsqu'on expose à un refroidissement gradué, à l'abri du contact de l'air, une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on ne voit apparaître aucun dépôt cristallin, même en mettant dans la dissolution un courant continu d'acide gazeux; que si l'on abaisse au-dessous de 0 degré la température de cette dissolution saturée, il se forme des morceaux d'une glace très-poreuse, signe évident de l'abandon, du dégagement d'une partie du gaz de la dissolution, pendant la congélation de cette dernière.

Si l'on veut bien se donner la peine de répéter ces expériences avec un peu de soin, la première surtout, on reconnaîtra bien vite que les choses ne se passent pas véritablement ainsi.

Lorsqu'on refroidit graduellement une dissolution très-concentrée d'acide sulfureux jusqu'à une température voisine de 0 degré, et qu'on la maintient pendant longtemps à cette température, ou mieux encore, lorsqu'on opère en hiver dans ces conditions de température, on voit bientôt se déposer au fond du flacon des cristaux assez abondants, transparents, accolés les uns aux autres, rappelant assez bien, par leur aspect, une cristallisation d'azotate de potasse. La forme de ces cristaux paraît se rapporter au prisme rhomboïdal oblique.

Ces cristaux sont beaucoup plus denses que l'eau; ils s'y

dissolvent assez facilement, et la dissolution ne précipite nullement le chlorure de barium.

L'eau, à 10 degrés, en dissout environ la moitié de son poids, et exhale alors une forte odeur d'acide sulfureux.

Lorsque ces cristaux sont bien égouttés, ils peuvent être conservés pendant assez longtemps au contact de l'air dans un vase ouvert, dans un entonnoir par exemple, sans absorber d'une manière sensible l'oxygène atmosphérique, beaucoup plus longtemps qu'une simple dissolution aqueuse d'acide sulfureux.

Exposés à une température un peu élevée, ces cristaux fondent d'abord, puis abandonnent de l'acide sulfureux, en laissant pour résidu de l'eau qui se volatilise ensuite complétement.

Lorsqu'on projette une certaine quantité de ces cristaux sur une capsule de platine chauffée à 20 ou 25 degrés, ils y font entendre une sorte de bruissement comparable à celui d'un liquide qu'on projette sur une surface chauffée au rouge sombre ; ils fondent et abandonnent avec effervescence la plus grande partie de leur acide sulfureux.

Lorsqu'on fait l'expérience à une température moins élevée, les mêmes phénomènes se reproduisent, mais avec d'autant moins de vivacité que la température est plus basse : à 14 degrés, la fusion est déjà très-lente et sans décrépitation sensible ; le gaz ne se dégage plus de la matière fondue qu'avec une extrême lenteur.

Exposés, dans un flacon bouché, dans un lieu dont la température ne s'élève pas au-dessus de 4 degrés, ces cristaux peuvent être conservés pendant longtemps ; mais si la température est tant soit peu plus élevée, ils fondent peu à peu en abandonnant une partie de leur acide sulfureux.

Projetés dans l'ammoniaque concentrée, ils s'y dissolvent en produisant un sifflement très-prononcé.

Ces cristaux sont beaucoup moins solubles dans l'alcool que dans l'eau.

Pour en faire l'analyse, j'ai d'abord suivi la méthode décrite précédemment (page 419), avec cette seule différence, que je ne mettais plus séjourner les cristaux essayés dans un flacon d'acide gazeux et sec à une température de 4 ou 5 degrés au-dessous de zéro.

Voici les résultats de ces nouvelles analyses :

Première série.

I.	Matière employée........	0gr,875
	Sulfate de baryte obtenu..	0gr,797
D'où		
	Acide sulfureux.........	25,02 p. 100
	Eau, par différence.....	74,98
II.	Matière employée........	0gr,885
	Sulfate de baryte obtenu..	0gr,809
D'où		
	Acide sulfureux........	25,12 p. 100
	Eau, par différence......	74,88
III.	Matière employée.......	0gr,399
	Sulfate de baryte obtenu..	0gr,369
D'où		
	Acide sulfureux.........	25,15 p. 100
	Eau, par différence.....	74,85

La seconde série d'analyses a été faite sur des cristaux provenant d'une nouvelle opération.

Seconde série.

I.	Matière employée........	1gr,181
	Sulfate de baryte obtenu..	1gr,119
D'où		
	Acide sulfureux..... ...	26,03 p. 100
	Eau, par différence.....	73,97
II.	Matière employée.......	2gr,435
	Sulfate de baryte obtenu,	2gr,376

D'où

Acide sulfureux........	26,81 p. 100
Eau, par différence	73,18

III.	Matière employée.......	$2^{gr},212$
	Sulfate de baryte obtenu.	$2^{gr},045$

D'où

Acide sulfureux.........	25,40 p. 100
Eau, par différence.....	74,60

La première de ces deux séries d'analyses donnait, en moyenne :

Acide sulfureux........	25,10
Eau.................	74,90

C'était déjà plus que je n'en avais trouvé dans mes anciennes recherches, plus que n'exige la formule

$$SO^2, 11 HO.$$

Cette nouvelle série indique évidemment que ces cristaux contiennent au moins 26 pour 100 d'acide sulfureux; la moyenne des trois résultats donnerait 26,13 pour 100.

La formule

$$SO^2, 10 HO$$

exigerait :

26,27 d'acide,
73,73 d'eau;

c'est-à-dire qu'elle représenterait, avec une suffisante exactitude, la moyenne des trois analyses précédentes.

Cependant nous devons remarquer, 1° que les analyses ne sont pas très-concordantes; 2° que la seconde analyse donne 0,54 pour 100 d'acide sulfureux de plus que n'en exige la dernière formule.

Si l'on veut bien réfléchir un instant à la nature et aux propriétés du composé qui nous occupe, on sera immédiatement convaincu que si, dans le cours des manipulations nécessaires pour effectuer les analyses, il naît des causes d'erreurs, l'ensemble de toutes ces causes réunies

ne peut avoir pour effet que la diminution relative de la proportion d'acide sulfureux.

J'ai donc cru devoir tenter une troisième série d'analyses sur une nouvelle cristallisation, et l'on employa pour cela les cristaux fondus des opérations précédentes, que l'on fit cristalliser de nouveau.

Dans cette nouvelle série d'analyses, avant d'introduire les cristaux dans la solution aqueuse de chlore, on procédait d'abord, après les avoir séchés avec le papier joseph, à une pesée approximative, puis on les suspendait, dans une petite nacelle de platine, au milieu d'un flacon entouré de glace fondante, rempli d'acide sulfureux gazeux et sec, puis on procédait à une pesée définitive au bout de 6 à 8 minutes, et l'on introduisait rapidement la matière dans la fiole contenant la dissolution aqueuse de chlore en excès. Le reste de l'opération ne différait en rien du procédé décrit page 419.

La pesée préliminaire approximative avait pour objet de diminuer le temps de la pesée définitive dont elle donnait le résultat approché, et, par suite, d'éviter, au moins en partie, la déperdition de l'acide sulfureux pendant cette dernière pesée.

En maintenant pendant quelque temps les cristaux dans une atmosphère sèche d'acide sulfureux, à une température inférieure à celle de leur fusion, et en même temps supérieure à celle de la congélation de l'eau, on devait ramener à son état normal la petite quantité superficielle qui avait pu être altérée pendant les manipulations précédentes, et tout cela sans être exposé aux causes d'erreur signalées à la page 420 de cette Note.

Deux analyses faites avec les précautions qui viennent d'être indiquées m'ont donné les résultats suivants :

Troisième série.

I.	Matière employée	2gr,688
	Sulfate de baryte obtenu...	2gr,725

D'où

Acide sulfureux..........	27,85 p. 100
Eau, par différence......	72,15

II.	Matière employée........	2gr,317
	Sulfate de baryte obtenu..	2gr,362

D'où

Acide sulfureux.........	28,01 p. 100
Eau, par différence......	71,99

Les deux analyses de cette troisième série donnent une proportion d'acide sulfureux très-notablement supérieure à celle qui résulte des analyses des deux séries précédentes, et la moyenne de ces deux derniers résultats donne :

Acide........	27,93,
Eau.........	72,07.

Ces résultats diffèrent peu de ceux qu'exigerait la formule

$$SO^2, 9HO,$$

à laquelle correspondraient

28,35 d'acide sulfureux,
71,65 d'eau.

Et si nous remarquons, dans la dernière analyse, que la proportion d'acide sulfureux s'élève jusqu'à 28,01 pour 100, nous serons conduits à admettre que la formule précédente doit être considérée comme l'expression extrêmement probable de la composition des cristaux dont l'étude nous occupe en ce moment.

Maintenant, il est naturel de se demander si l'acide sulfureux existe en nature dans cette combinaison, ou bien si ses éléments y ont contracté un arrangement moléculaire différent.

La facilité avec laquelle l'acide sulfureux se dégage en nature de ces cristaux, à une température supérieure de quelques degrés seulement à celle de leur formation, semble indiquer que cet acide n'y peut guère exister à un autre état qu'à celui qui lui est propre.

On peut encore se demander si les 9 équivalents d'eau y sont combinés tous au même titre avec l'acide sulfureux, ou bien si un ou plusieurs de ces 9 équivalents d'eau se trouvent jouer le rôle d'eau basique, tandis que les autres joueraient le rôle d'eau de cristallisation.

Pour essayer de résoudre cette question délicate, j'ai cherché à former d'autres hydrates que celui que nous venons d'étudier, en mettant directement l'acide liquide anhydre en contact avec l'eau.

J'ai d'abord fait l'essai à une température de — 10 à — 12 degrés, et, en variant de bien des façons la manière d'opérer, j'ai constamment trouvé qu'à une température inférieure à celle de son ébullition, l'acide sulfureux peut être mis en contact avec l'eau sans qu'il en absorbe, sans qu'il en dissolve une quantité notable : il reste anhydre. Seulement, une partie de cet acide se combine avec une certaine quantité d'eau pour donner naissance à cette glace sulfureuse dont il a été question plusieurs fois déjà dans le cours de cette Note, matière solide qui peut être considérée comme un mélange d'eau congelée et d'hydrate cristallisé d'acide sulfureux.

N'ayant pu réussir à faire dissoudre de l'eau par l'acide sulfureux anhydre à une température inférieure à celle de son ébullition (— 8 degrés), sous la pression ordinaire, j'ai voulu essayer s'il en serait encore de même à des températures plus élevées, sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère. Pour cela, dans un petit tube de 10 à 12 millimètres de diamètre intérieur, fermé par un bout et étiré à la lampe vers son milieu de manière à ménager un entonnoir à son extrémité ouverte, j'introduisis d'abord 3 ou 4 grammes d'acide sulfureux anhydre, puis, par-dessus, environ 1 gramme d'eau; ensuite je fermai à la lampe l'étranglement, et je supprimai l'entonnoir.

Il se forma d'abord, dans la région supérieure du tube, une masse solide semblable à celle qu'on obtient lorsqu'on

projette dans l'eau quelques grammes d'acide sulfureux anhydre ; peu à peu, la température ambiante s'élevant graduellement, mais très-lentement, on peut remarquer d'abord dans le tube quatre régions d'aspect différent, dont on a essayé de donner une idée dans la figure ci-jointe : La région inférieure *a*, *Pl. IV*, *fig.* 1, était séparée de la région *c*, liquide et limpide comme elle, par une couche de cristaux à angles mousses, mais néanmoins très-distincts, formant la région marquée *b* ; enfin, la région *d* était occupée par des cristaux confus, lamelleux comme ceux qui se forment lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux dans un vase humide et refroidi au-dessous de 0 degré.

En élevant la température davantage, on vit disparaître les deux couches solides, et il ne resta plus que deux couches liquides parfaitement distinctes : l'une, plus dense, est de l'acide sulfureux ; l'autre, qui occupe la partie supérieure, est une dissolution aqueuse d'acide sulfureux très-concentrée que l'on peut faire cristalliser facilement.

Lorsqu'on fait descendre jusqu'à 2 degrés, ou même jusqu'à 1 degré la température du tube, si l'on a soin d'éviter les agitations, les deux couches peuvent conserver leur liquidité : mais vient-on à secouer le tube ; à l'instant même la partie aqueuse se solidifie en masse, comme cela s'observe pour l'eau dont la température a été abaissée de quelques degrés au-dessous de 0 degré.

Lorsque les deux couches sont à l'état liquide, et que la température est supérieure à 10 degrés, si l'on cherche à mélanger les deux liquides par une agitation vive et prolongée, le mélange, rendu opalin par l'agitation, reprend, au bout de quelques secondes de repos, sa limpidité première, et les deux liquides se séparent et se superposent de nouveau dans l'ordre de leurs poids spécifiques, sans que la couche d'eau paraisse avoir éprouvé de diminution sensible, même lorsque l'épreuve a été renouvelée un très-grand nombre de fois.

Cette expérience semble montrer que l'acide sulfureux anhydre ne dissout pas d'eau en quantité notable, même sous une pression de plusieurs atmosphères, à la température de 10 ou 12 degrés.

Mais, comme l'expérience n'était pas assez précise pour dissiper tous les doutes, je modifiai la disposition du tube de manière à pouvoir essayer directement, au point de vue analytique, l'acide mis en contact avec l'eau pendant un temps assez prolongé.

Le petit appareil modifié dont je me suis servi pour cet objet consistait en un tube à double réservoir, dont la forme, lorsqu'on avait supprimé l'entonnoir supérieur, rappelait celle d'un sablier (voyez *fig.* 2).

Le réservoir inférieur et une partie du réservoir supérieur, ainsi que le tube de communication, contenaient de l'acide sulfureux anhydre, jusqu'en *m* par exemple; on avait versé dans le réservoir supérieur un peu d'eau, environ le quart du poids de l'acide sulfureux. En agitant et retournant un grand nombre de fois le tube, on pouvait opérer le mélange des deux liquides qui se séparaient bientôt, comme dans les expériences précédentes, mais avec un peu plus de difficulté, à cause de l'étranglement intermédiaire. Cette dernière circonstance était de nature à faciliter l'action mutuelle des deux liquides.

Pour constater si l'acide avait ou non dissous une certaine quantité d'eau, on commençait par refroidir le tube, puis on le coupait à la partie supérieure de l'étranglement, c'est-à-dire un peu au-dessous du niveau inférieur de la couche d'eau, pour éviter l'introduction accidentelle de ce dernier liquide dans le réservoir inférieur; ensuite, au moyen d'un bouchon, on adaptait la partie effilée du tube dans un tube à ponce sulfurique pour éviter l'accès de l'humidité atmosphérique. On laissait ensuite l'acide sulfureux s'évaporer lentement à travers la ponce sulfurique.

Si l'acide contenait une quantité notable d'eau en dissolution, cette dernière devrait rester sur les parois inté-

rieures du tube réservoir. L'expérience, faite à plusieurs reprises, n'a donné à chaque fois que des traces d'eau dans le tube; la plus grande proportion ne s'élevait pas à $\frac{1}{2}$ pour 100, et devait sans doute être considérée comme adhérente aux parois du tube. L'analyse directe de l'acide du réservoir inférieur, dans d'autres expériences, a confirmé complétement les résultats précédents.

Nous sommes donc autorisés à penser que, dans les circonstances dans lesquelles je me suis placé, il n'existe pas d'hydrate liquide d'acide sulfureux.

Pendant le cours de ces divers essais, j'ai été plusieurs fois à même d'observer des cristaux d'hydrate d'acide sulfureux parfaitement réguliers, transparents et tout à fait isolés. J'en ai souvent observé de forme octaédrique très-aplatie, à base rhombe, dont les angles approchaient beaucoup de 90 degrés.

Ces octaèdres étaient formés par des lames minces, superposées de manière à représenter des décroissements pyramidaux quadrangulaires très-nets (voyez la *fig.* 3).

J'ai pu remarquer aussi bien souvent que la densité des cristaux d'hydrate d'acide sulfureux diffère peu de celle de l'acide sulfureux anhydre, quoiqu'elle soit un peu plus faible, parce que si, par l'agitation, quelques-uns de ces cristaux étaient mis en suspension dans l'acide, ils ne remontaient à sa surface qu'avec une extrême lenteur.

Résumant donc les faits contenus dans cette Note, nous nous croyons fondé à en tirer les conclusions suivantes :

1°. L'acide sulfureux, en se combinant avec l'eau, donne naissance à un hydrate cristallisé contenant plus de 28 pour 100 d'acide, et qu'on peut représenter par la formule

$$SO^2, 9HO\ (*).$$

(*) Cette formule correspond à 1 volume de vapeur d'acide sulfureux pour 9 volumes de vapeur d'eau.

L'eau contient donc, dans ces cristaux, environ quatre fois plus d'acide que l'état de dissolution concentrée.

2°. Cet hydrate cristallise très-facilement dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux, à une température de 2 ou 3 degrés au-dessus de la température de la glace fondante (1).

3°. A — 10 ou — 12 degrés, l'acide sulfureux anhydre ne dissout pas d'eau en quantité notable sous la pression ordinaire.

4°. A 10 ou 12 degrés au-dessus de 0 degré, sous une pression de plusieurs atmosphères, l'acide sulfureux anhydre peut être agité souvent et pendant longtemps avec de l'eau sans en absorber notablement; la proportion d'eau qu'il retient alors est au-dessous de 0,005, et doit probablement être considérée comme interposée mécaniquement (2).

Si l'on admettait, avec la plupart des chimistes et des physiciens, que toutes les fois qu'un gaz en dissolution dans l'eau peut en être expulsé complétement et facilement par l'ébullition, ce gaz n'exerce pas d'action chimique sur l'eau, l'acide sulfureux devrait être classé parmi les gaz de cette nature, parmi les gaz sur lesquels l'eau n'exerce qu'une action dissolvante physique, puisque l'ébullition le chasse avec la plus grande facilité.

Cependant, s'il est un fait que l'on puisse considérer

---

(1) Le procédé suivant est un des plus commodes que l'on puisse employer pour préparer l'hydrate cristallisé d'acide sulfureux : Dans une dissolution concentrée d'acide sulfureux qu'on a soin de maintenir froide en l'entourant de glace pilée ou de neige fondante, on fait passer un courant de gaz acide sulfureux préalablement lavé; au bout de quelques minutes on obtient un dépôt cristallin qui augmente rapidement, si le courant de gaz est soutenu.

Lorsqu'on veut obtenir des cristaux un peu volumineux, il ne faut pas faire plonger le tube adducteur du gaz dans le liquide, de peur de l'agiter.

On peut obtenir ainsi, en quelques heures, une quantité assez considérable de ces cristaux, plusieurs centaines de grammes.

(2) Ce qui nous porte à croire que cette très-minime quantité d'eau est adhérente aux parois du tube et non en dissolution dans l'acide, c'est que la surface de séparation des deux liquides est convexe, circonstance qui semble indiquer entre l'eau et le verre plus d'affinité qu'il n'en existe entre le verre et l'acide.

comme une manifestation positive de l'action chimique réciproque de deux substances, c'est à coup sûr la production d'un composé cristallisé formé de ces deux substances. Nous sommes donc en droit de dire que, dans les limites de température entre lesquelles l'hydrate d'acide sulfureux peut subsister, l'acide exerce sur l'eau une action chimique incontestable.

On serait certainement bien embarrassé aujourd'hui, dans un très-grand nombre de circonstances, si l'on était mis en demeure de préciser les limites qui séparent l'action physique de l'action chimique; nous ne savons presque jamais où commence la seconde, où finit la première.

Pour nous restreindre au cas bien simple, si souvent observé, de l'action mutuelle de l'eau et des gaz simples ou composés que l'eau ne décompose pas par simple contact, tout ce que nous en pourrions dire de moins contestable, au point de vue qui nous occupe, peut se résumer dans ces quatre principes :

1°. Dans certaines circonstances, l'eau mise en présence d'un gaz simple ou composé, peut en absorber une certaine quantité sans se combiner avec lui en proportions définies; l'absorption a lieu alors proportionnellement à la pression que supporte le gaz. Il est probable que l'eau agit alors sur le gaz d'une manière analogue à l'éponge qu'on met en contact avec l'eau; on dit alors que le liquide n'exerce sur ces gaz qu'une simple action physique, mécanique.

2°. Mise en présence de certains gaz, dans des circonstances convenables, l'eau peut se combiner avec eux en proportions définies, de manière à former de véritables hydrates (exemples : acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfureux; chlore, etc.).

3°. Lorsque le gaz est peu soluble ou moyennement soluble (comme le chlore, l'acide sulfureux, etc.), l'action physique précède ordinairement l'action chimique dans l'échelle décroissante des températures.

4°. Lorsque le gaz est très-soluble (comme l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, etc.), l'action chimique s'exerce ordinairement la première, et ce n'est que lorsqu'elle est satisfaite que commence l'action physique.

Tous les chimistes savent, en effet, que lorsque les dissolutions aqueuses de ces acides ne sont pas arrivées à un certain état de concentration, elles peuvent supporter la distillation sans abandonner du gaz en quantité notable, tandis que, passé ce degré de saturation, elles en abandonnent une partie par la chaleur, pour repasser à un état de concentration parfaitement défini, et qu'alors elles peuvent supporter la distillation sans qu'il y ait dégagement ultérieur de gaz.

Les difficultés que nous signalions tout à l'heure, lorsqu'il s'agit de délimiter l'action physique et l'action chimique que l'eau peut exercer sur un même corps, ne sont pas particulières aux gaz; elles se retrouvent tout entières lorsqu'on examine ces deux genres d'action de l'eau sur les liquides et sur les solides.

J'ai commencé depuis bien longtemps un travail considérable sur l'étude des dissolutions en général, pour tâcher de découvrir un moyen propre à reconnaître avec certitude les dissolutions physiques et les dissolutions chimiques, et, par suite, pour découvrir le passage de l'un de ces états à l'autre.

C'est surtout par l'étude des propriétés optiques des dissolutions, que j'ai toujours conçu l'espoir de résoudre cette question si délicate, l'une des plus importantes de la chimie peut-être.

Mais la question est si complexe, elle exige de si nombreuses expériences préliminaires, que c'est à peine si je considère la question comme entamée, bien que j'y sois revenu à diverses reprises depuis plusieurs années.

MÉMOIRE SUR LA VITESSE DU SON DANS LES LIQUIDES;

PAR M. G. WERTHEIM.

On n'avait, jusqu'ici, aucun moyen pour déterminer expérimentalement les lois des vibrations et la vitesse du son dans les liquides (1). Beaucoup de physiciens supposaient, avec Chladni, que les liquides pouvaient bien transmettre le son, mais qu'à cause de la grande mobilité de leurs molécules, et à cause de leur faible compressibilité, ils n'étaient pas aptes à le faire naître sans l'intervention d'un corps solide. D'après les recherches de Savart et de M. Cagniard-Latour, les pulsations et les sifflements produits par une veine liquide sont intimement liés avec la forme de cette veine, et avec la hauteur de la colonne liquide au-dessus de l'orifice; et, réciproquement, la forme de la veine change selon le son qu'elle sert à transmettre: mais dans ces expériences, les vibrations du liquide n'étant qu'un effet secondaire, ne conduisent à aucune notion sur les lois de ces vibrations, ni sur la vitesse du son. Pour combler cette lacune, on se servait des résultats de l'analyse mathématique et de ceux de l'expérience directe.

Laplace a, le premier, déduit la vitesse du son de la compressibilité d'un liquide. En se servant des expériences, peu précises encore, qui avaient été faites par Canton, Laplace a trouvé, pour l'eau de pluie et pour l'eau de mer, les vitesses de $1525^{m},8$ et de $1620^{m},9$ (2).

(1) Les orgues à eau, dont d'anciens auteurs font mention, étaient des instruments dans lesquels l'air comprimé par un courant d'eau faisait résonner les tuyaux.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome III, page 240. Il est à remarquer que, dans son premier calcul, Laplace n'eut égard qu'à la diminution linéaire des dimensions du volume comprimé, et que, plus tard seulement, il s'aperçut qu'il fallait considérer la diminution totale de ce volume. On verra plus tard qu'il faut réellement tenir compte du rapport entre ces deux compressibilités.

Poisson (1) a considéré les lois des vibrations de deux fluides élastiques, ou d'un liquide et d'un fluide élastique superposés; et, dans un autre travail (2), il a fait la remarque importante, que le principe de l'égalité de pression en tout sens, qui forme la base de l'hydrostatique, peut ne pas être applicable aux fluides en vibrations, et que, par conséquent, les résultats de l'analyse ont besoin d'être vérifiés. D'un autre côté, la détermination directe de la vitesse du son n'a pu être faite que pour l'eau. MM. Colladon et Sturm ont trouvé, pour l'eau très-pure du lac de Genève, la vitesse de 1435 mètres, à la température de 9 degrés, résultat qui s'accorde très-bien avec la vitesse théorique d'après les valeurs de la compressibilité trouvées par M. Œrsted, par MM. Colladon et Sturm eux-mêmes, et par M. Regnault.

M. Beudant a trouvé, approximativement, la vitesse dans l'eau de mer égale à 1500 mètres.

Par une série d'expériences, d'abord infructueuses, je suis arrivé à connaître les conditions dans lesquelles un tuyau d'orgue rempli de liquide peut rendre le véritable son fondamental et la série de ses harmoniques (3). J'ai fait construire d'abord un appareil de dimensions assez grandes pour avoir des longueurs de colonne de plus de 1 mètre, pour pouvoir faire varier la masse totale du liquide, pour obtenir des sons assez graves, et pour étudier enfin toutes les modifications de l'expérience; j'ai fait faire ensuite le même appareil en petit, dans des dimensions telles, qu'il m'a été possible de me procurer des quantités suffisantes de plusieurs liquides autres que l'eau.

Avant de chercher à déterminer la vitesse du son dans les liquides d'après les sons des tuyaux, je me suis occupé de cette détermination pour l'air; on sait, en effet, que toutes les vitesses ainsi trouvées sont restées notablement au-

(1) *Mémoires de l'Académie*, tome II.
(2) *Journal de l'École Polytechnique*, XXe cahier.
(3) *Compte rendu* du 12 avril 1847.

dessous de celle qui résulte de l'expérience directe dans l'air libre. Mes appareils étant disposés de manière à pouvoir servir pour l'air aussi bien que pour les liquides, j'ai pu rechercher d'abord la cause de cette différence.

L'appareil en grand (1), *Pl. I, fig.* 10, se compose d'une cuve remplie d'eau, d'une pompe aspirante et foulante, de deux réservoirs à air comprimé, de deux manomètres, et enfin de plusieurs tuyaux d'orgue de différentes longueurs.

La cuve à eau A en tôle galvanisée a $1^{m},35$ de longueur sur 40 centimètres de largeur et de hauteur; elle peut contenir 216 litres, et repose sur un support en fer assez élevé pour qu'on puisse la chauffer par-dessous. Sur la base de cette cuve se trouvent cinq supports *a* en laiton à tige mobile qui portent le tuyau d'orgue *bb*; le pied de ce tuyau est vissé en *c* dans un écrou fixé dans la paroi qui fait face à la pompe. Immédiatement au-dessous, le fond de la cuve est percé en *e* d'un large trou auquel est adaptée une pièce sur laquelle se visse le raccord à incendie *d* du tube d'aspiration : ce trou est recouvert d'une toile métallique qui empêche les corps étrangers suspendus dans l'eau d'arriver dans le tube d'aspiration, et, par suite, dans l'embouchure du tuyau. Un robinet *f*, placé à la base de la paroi opposée, sert à vider la cuve. Une pompe à clapets et à balancier B puise l'eau dans la cuve au moyen du tube d'aspiration *h* de 5 centimètres de diamètre; elle est surmontée du premier réservoir à air C, qui a 45 centimètres de hauteur sur 30 de diamètre; ses deux bases, légèrement bombées, sont fortement brasées et soudées sur la partie cylindrique : le tout est en cuivre battu, d'une épaisseur suffisante pour supporter une pression de plusieurs atmosphères.

Un tube de niveau gradué *l* en verre épais est placé pa-

---

(1) M. Regnault m'a permis, avec une bienveillance dont je lui suis profondément reconnaissant, de disposer cet appareil dans le jardin du collége de France, et de profiter ainsi des facilités que m'offraient les réservoirs d'eau et d'air comprimé qui y sont établis.

rallèlement à la paroi du cylindre, et maintenu au moyen de deux raccords à étrier i; il permet de voir à chaque instant la hauteur de l'eau dans le réservoir, et de déterminer l'accroissement de pression dû à cette hauteur. La base supérieure du réservoir porte deux robinets, dont l'un m sert à établir la communication avec l'un des grands réservoirs à air comprimé de M. Regnault, tandis que l'autre n communique avec l'air extérieur : on peut visser une sirène en r au-dessus de ce dernier robinet.

La paroi cylindrique du réservoir à air a encore deux ouvertures, dont l'une, à sa base, reçoit le tube d'ascension ou de propulsion, tandis que l'autre, placée à la partie supérieure, communique avec le manomètre à air comprimé D. Le tube de propulsion se compose de deux parties s et s', séparées par un grand robinet t : une pointe attachée à la clef de ce robinet se meut sur une graduation qui se trouve sur la surface supérieure de sa boîte, et indique dans chaque position la grandeur de l'ouverture intérieure. La seconde partie du tube de propulsion s' est latéralement percée d'un trou destiné à la communication avec le manomètre à air libre E. Les deux petits robinets u et u' servent à établir ou à intercepter la communication entre l'appareil et les manomètres ; les tubes en cuivre v et w vont, l'un du grand au petit réservoir à air comprimé, l'autre de ce dernier au manomètre D. Le tuyau en plomb x est mastiqué par l'une de ses extrémités dans l'une des branches du manomètre à air libre, et enfin le tuyau y plonge dans un grand réservoir d'eau établi dans un étage supérieur du bâtiment. Ce tube, faisant l'office d'un siphon, est toujours amorcé, et on n'a qu'à ouvrir le robinet z pour renouveler l'eau dans la cuve. Tous ces tubes étant réunis à l'appareil au moyen de raccords à incendie, on peut facilement le décomposer et le nettoyer.

Tout étant ainsi disposé, on a soin de bien chasser d'abord toutes les bulles d'air qui adhèrent à l'embouchure et

à la paroi intérieure du tuyau; on ferme les robinets *m* et *n*, et l'on fait agir la pompe. Lorsqu'on a besoin d'une forte pression, on commence par établir cette pression dans le grand réservoir à air comprimé, que l'on fait ensuite communiquer avec le réservoir C : la pompe ne sert alors qu'à maintenir un écoulement constant. Dans l'un et l'autre cas, la masse d'air qui presse sur la surface du liquide est suffisante pour que les coups de pompe deviennent insensibles, et pour que les sons soient suffisamment soutenus : on règle l'écoulement au moyen du robinet *t*, en ayant soin de ne l'ouvrir qu'en partie lorsqu'on opère sur un tuyau d'un petit diamètre. On ne s'est servi ordinairement que du manomètre à air libre; l'une de ses branches, celle qui communique avec l'appareil, étant remplie d'eau au-dessus du mercure, on observe toujours le niveau du mercure dans les deux branches pour pouvoir tenir compte, et de cette colonne d'eau de hauteur variable, et de la colonne d'eau contenue dans le réservoir, et mesurée dans le tube de niveau. Quand les pressions deviennent trop fortes, on ferme le robinet *u'*, et l'on se sert du manomètre à air comprimé.

On détermine ainsi, pour chaque longueur de tuyau, la série des sons et la série des pressions correspondantes.

Lorsqu'on veut opérer dans l'air, on remplace le tuyau dans la cuve par un bouchon en laiton qui porte le même pas de vis que lui; on pose sur la cuve le couvercle *g* muni de tasseaux pour maintenir le tuyau dans la position *b' b'*, et l'on fait communiquer ce tuyau avec les réservoirs d'air au moyen du tube élastique *o*, qui porte d'un côté un écrou *p* pareil à celui qui est fixé dans la cuve en *c*, et de l'autre côté l'écrou *r* qui se visse sur le robinet *n*.

Le robinet *m* étant ouvert, on commence par donner à l'air dans les réservoirs le degré de pression nécessaire pour que le tuyau rende le plus aigu de ses harmoniques; on ouvre les robinets *t* et *u'*, et l'on règle le courant d'air au moyen

des robinets *m* et *n* et au moyen de la pompe. Les pressions étant ici généralement très-petites, il est bon de remplacer le mercure dans le manomètre à air libre par de l'eau : à mesure que la pression diminue, on note les différents harmoniques, et les pressions qui correspondent à l'apparition et à la disparition de chacun d'eux.

Les expériences que j'ai faites avec cet appareil m'ont prouvé que, dans l'eau, le ton n'est réellement déterminé que par la longueur de la colonne liquide contenue dans le tuyau, et qu'il est indépendant de la masse totale de l'eau dans laquelle le tuyau est plongé, de la hauteur de la colonne qui pèse sur l'embouchure, de la position de cette embouchure par rapport à la surface du liquide, de la distance de l'extrémité ouverte du tuyau à la paroi opposée de la cuve, etc. J'ai donc pu faire construire un appareil qui fonctionne avec une quantité de liquide beaucoup plus petite, et qui donne malgré cela pour l'eau les mêmes résultats que le précédent.

Cet appareil, *fig.* 11, se compose également d'un réservoir pour le liquide, d'un tuyau d'orgue, d'une pompe, d'un réservoir à air et d'un manomètre.

Le réservoir à liquide A en zinc se compose d'un cylindre de 52 centimètres de hauteur et d'un petit bassin placé à son sommet; il est soudé sur une large base en bronze *d*, qui est elle-même boulonnée sur le support en fer *a*. La plaque horizontale de ce support ferme l'ouverture inférieure du cylindre A; elle est percée de trois trous dont l'un, au centre, reçoit le tube de propulsion, le second le tube d'aspiration, et le troisième un tube destiné à vider l'appareil.

Le tuyau d'orgue *b* est vissé par sa base en *c* sur l'extrémité du tuyau central; placé verticalement, il est entouré et rempli de liquide, et reçoit le courant d'en bas, ce qui empêche les bulles d'air, soit de séjourner dans la lumière, soit d'adhérer à sa paroi interne.

La pompe B aspire le liquide à travers le tube *h*, et le refoule par le tuyau d'ascension *s* dans le réservoir à air C. Ce réservoir, de 20 centimètres de diamètre, en cuivre rouge, est percé à son sommet d'un large trou auquel s'adapte la plaque *m*, qui porte une tubulure destinée à recevoir le tube de communication *x*, qui va rejoindre, soit l'un des manomètres D ou E, soit le réservoir à air comprimé C du grand appareil. Cette dernière disposition donne à l'écoulement plus de constance, et aux sons une plus grande durée.

Le liquide sortant du réservoir est enfin refoulé dans l'embouchure à travers le tube *s'*. Les robinets *t* et *u* servent à établir ou à intercepter les communications entre le réservoir à liquide et le réservoir à air, et entre ce dernier et le tube *x*, et l'on vide l'appareil au moyen du robinet *f*. Les différentes pièces et tubes qui composent cet appareil sont jointes au moyen de raccords à boulons avec un cuir interposé, ce qui donne beaucoup de facilité pour le nettoyage, et même pour les différentes modifications de l'expérience.

La construction des tuyaux et de leur embouchure est la seule partie de ces expériences qui présente quelques difficultés. On sait quelle incertitude règne dans toutes les règles pratiques pour l'embouchure d'un tuyau destiné à sonner dans l'air ou dans un autre gaz; les constructeurs échouent très-souvent sans pouvoir se rendre compte des causes et des conditions de ce mauvais succès. Les difficultés et l'incertitude augmentent encore lorsque le tuyau doit sonner dans un liquide; les forces relativement très-grandes qui sont ici mises en jeu produisent facilement des sons d'embouchure, des sifflements dans la lumière, et enfin des sons provenant des vibrations des lèvres et du corps même du tuyau. Aussi n'ai-je réussi qu'après un long tâtonnement à faire disparaître tous ces bruits qui empêchent souvent le son de la colonne liquide de naître ou

d'être entendu, et je prierai les personnes qui voudraient répéter ces expériences de ne pas se laisser décourager par quelques essais infructueux. Lorsqu'il est dans de bonnes conditions, un tuyau peut donner pour des liquides tout ce que l'on demande à un tuyau bien embouché pour l'air: les sons sont beaux, purs et intenses; les harmoniques sortent facilement, et sont dans un accord parfait avec le son fondamental.

La *fig.* 12 représente l'un de ces tuyaux, qui est en trois parties : la première partie se compose de la vis *c*, qui se place dans les écrous correspondants des deux appareils, du pied ou porte-vent dans l'intérieur duquel est fixée une toile métallique assez fine, de l'embouchure et du premier tiers de la longueur; elle se termine par le pas de vis *h*. Les deux lèvres de l'embouchure sont formées par les deux plaques *d* et *e*, qui sont fixées au moyen des brides *f*. Chacune des autres parties du tuyau porte à l'une de ses extrémités le pas de vis *h* pris sur l'épaisseur de la paroi, et à l'autre un écrou correspondant; de sorte qu'on peut, en les rajoutant successivement à la première partie, doubler ou tripler la longueur de la colonne vibrante, sans que la paroi intérieure cesse d'être parfaitement unie, ce qui est une des conditions de réussite. Enfin le couvercle *k*, qui peut se visser au bout de chaque partie, sert à les convertir en autant de tuyaux fermés.

On verra plus tard dans quel but les tuyaux ont été ainsi fractionnés; quant à l'embouchure, on ne doit pas fixer d'abord les lèvres d'une manière invariable, en soudant les plaques *d* et *e* sur le tuyau; cela ne peut se faire qu'après avoir déterminé préalablement, par l'expérience, la position qu'il faut leur donner pour que le tuyau sonne dans les liquides; car il arrive très-fréquemment qu'un tuyau, parfaitement embouché pour l'air, ne donne aucun résultat dans les liquides, ou ne commence à sonner qu'avec une pression excessive.

Pour les liquides, la bouche doit être en général moins

large et moins longue que pour l'air. La lumière doit être plus grande, et la lame ou nappe qui sort de la lumière plus inclinée vers l'intérieur du tuyau. On produit ces trois changements à la fois en faisant avancer la lèvre inférieure, et en la faisant remonter légèrement sur le commencement du plan incliné sur lequel repose la plaque supérieure *e*. Si le résultat n'est pas encore satisfaisant, on déplace un peu la lèvre supérieure jusqu'à ce que l'on trouve la position dans laquelle la lame, en sortant de la lumière, et en venant frapper contre le biseau, ne produit ni sifflement ni remous, mais se trouve coupée par ce biseau en deux parties, dont l'une rentre dans le tuyau, tandis que l'autre glisse le long de la plaque supérieure. La bride supérieure doit toujours se trouver à une certaine distance du biseau, afin que la partie extérieure de la lame ne soit pas rejetée par elle dans la bouche : il est même souvent avantageux de la remplacer, pendant les essais, par quelques tours de ficelle, et de souder définitivement la plaque supérieure une fois qu'on a trouvé sa véritable position. La plaque inférieure doit toujours rester mobile, afin que l'on puisse facilement enlever les petits corps étrangers que le courant emmène dans la lumière, et afin que l'on soit toujours libre de modifier l'embouchure, suivant la nature et la température du liquide. Les fuites latérales sont moins nuisibles qu'on ne le supposerait, et on peut les empêcher tout à fait, soit par la pression des brides, soit en mastiquant les fentes.

Plusieurs physiciens ayant préféré la sirène au sonomètre pour la détermination des nombres des vibrations, j'ai cru devoir faire quelques expériences comparatives avec ces deux instruments. La sirène a été placée, soit sur le robinet *n*, *fig.* 9, soit sur le sommier d'une soufflerie; dans l'un et l'autre cas, on peut rendre le courant d'air sensiblement constant. Dès que le son de la sirène était devenu bien fixe, on reproduisait rigoureusement le même son sur le sonomètre, ce qui était facile en observant les battements;

pour avoir une moyenne suffisamment exacte, l'accord a été maintenu pendant quelques minutes.

DURÉE de l'expérience.	NOMBRE DE VIBRATIONS par seconde.		DURÉE de l'expérience.	NOMBRE DE VIBRATIONS par seconde.	
	Sirène.	Sonomètre.		Sirène.	Sonomètre.
m s 3,12.8	174,5	170,7	m s 1,59.6	536,3	540,1
3,10.0	253,9	256,0	2,11.6	604,9	598,1
3,30.4	311,9	310,7	2,20.4	634,6	630,5
2,26.0	349,6	350,7	1,37.0	662,6	656,4
2,14.4	352,9	353,6	2,15.0	750,2	752,9
2,15.4	377,0	382,1	1,17.0	845,9	847,7
5, 9.8	415,8	414,2	1,40.8	921,3	920,9
2,30.2	424,2	426,7	2, 9.6	996,9	1000,0
2,18.8	472,4	474,1	1,40.4	1167,5	1174,3

Les différences seraient encore plus petites si le courant d'air était rigoureusement constant.

Ce tableau fait voir que les erreurs que l'on peut commettre avec le sonomètre sont tout au plus de 1 vibration sur 100, et qu'elles sont ordinairement encore moindres. Ce degré d'exactitude étant suffisant, je me suis toujours servi du sonomètre, et j'indiquerai dans ce Mémoire les sons par la longueur correspondante l de la corde du sonomètre, c'est-à-dire par la distance en millimètres entre le chevalet fixe et le chevalet mobile.

On sait que le nombre n de vibrations simples par seconde est $= \frac{256000}{l}$.

J'indiquerai, en outre, par les lettres suivantes, les quatre tuyaux que j'ai le plus fréquemment employés.

	Diamètre intérieur.	Épaisseur de la paroi.
	mm	mm
A, embouchure et tuyau en laiton.........	40	2
B, embouchure et tuyau en laiton.........	20	3
C, embouchure et tuyau en laiton.........	10	1
D, embouchure en laiton, tuyau en verre..	20	»

De la détermination de la vitesse du son dans l'air.

Les sons des tuyaux d'orgue sont toujours plus graves qu'ils ne devraient l'être d'après la vitesse du son dans l'air. M. Liskovius (1) a démontré que, tout étant égal du reste, l'abaissement du son augmente avec la section transversale du tuyau; cette différence, d'autant plus sensible que les tuyaux sont plus courts, provient de perturbations qui ont lieu à leurs extrémités et qui font que la longueur de la colonne d'air n'est pas rigoureusement égale à celle de son enveloppe solide.

On trouve, par conséquent, une vitesse trop petite lorsqu'on multiplie la longueur du tuyau par le nombre de vibrations de la colonne d'air. Cette différence était de 30 mètres dans les expériences de Dulong faites avec un tuyau ouvert; pour la faire disparaître, Dulong a essayé de se servir du procédé de D. Bernoulli, procédé qui consiste dans l'emploi d'un tuyau à piston; l'erreur, quoique réduite à 10 mètres à peu près, subsistait toujours, ce qui fut cause que Dulong crut devoir renoncer à la détermination directe de la vitesse au moyen des sons des tuyaux.

En effet, dans les tuyaux ouverts, deux perturbations ont lieu aux deux bouts: la première et la plus considérable provient de ce que la bouche n'occupe qu'une partie de la section transversale du tuyau, tandis qu'en théorie on considère cette extrémité comme tout à fait ouverte et peut-être aussi de ce que les vibrations ne sont pas rigoureusement longitudinales dans le voisinage de l'embouchure; l'autre, à l'extrémité opposée, est produite par un petit prolongement de la colonne vibrante au delà du plan qui passe par l'extrémité du tuyau, plan dans lequel, suivant la théorie, la réflexion devrait avoir lieu.

Avec les tuyaux fractionnés que j'ai employés, il devient

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tomes LVIII et LX.

facile de tenir compte de ces deux causes d'erreur. Soient en effet pour une même embouchure,

L_1 et L_2 deux longueurs de tuyau différentes;
n_1 et n_2 les nombres de vibrations simples correspondant à leurs sons fondamentaux;
v_1 et v_2 les vitesses du son non corrigées;
x et y les corrections de l'embouchure et du déplacement de la surface nodale, exprimées en longueurs de tuyau.

Supposons en outre les deux tuyaux ouverts et $L_1 < L_2$; on aura

$$v_1 = L_1 n_1, \quad v_2 = L_2 n_2,$$

et

$$(a) \qquad x + y = \frac{v_2 - v_1}{n_1 - n_2}.$$

Mais on a $n_1 > n_2$; on verra en outre dans les expériences suivantes qu'on a également $v_2 > v_1$: par conséquent, la somme des corrections est toujours une quantité positive.

Soient pour les mêmes tuyaux, mais fermés,

n'_1 et n'_2 les nombres de vibrations;
v'_1 et v'_2 les vitesses non corrigées.

On aura

$$(b) \qquad x = \frac{v'_1 - v'_2}{2(n'_1 - n'_2)}.$$

Les deux équations (a) et (b) donnent par conséquent la valeur de chaque correction séparément. En combinant ainsi les résultats d'expériences faites avec la même embouchure, mais avec des longueurs de tuyau très-différentes, on peut se convaincre que ces corrections sont réellement indépendantes des longueurs.

La seule difficulté consiste dans la détermination des véritables sons fondamentaux; dans les tuyaux, même les

mieux embouchés, le son fondamental n'est pas tout à fait fixe, il varie entre certaines limites avec la force du vent; cette variabilité du son laisse une assez grande latitude à l'observateur, et l'incertitude augmente encore lorsqu'on se sert d'une même embouchure pour des longueurs de tuyau différentes.

Pour lever ce doute, on a ordinairement recours au son 2 pour les tuyaux ouverts, et au son 3 pour les tuyaux fermés; mais sans parler du peu de constance que l'on observe encore sur ces sons dans des tuyaux d'une longueur un peu considérable, nous ferons remarquer que l'on pourrait tout aussi bien calculer le son fondamental d'après les harmoniques supérieurs, et les exemples suivants feront voir que l'on obtiendrait ainsi un son fondamental d'autant plus aigu que le son d'après lequel on l'aurait déterminé serait plus élevé dans la série des harmoniques.

Tableau n° I. — *Séries de sons dans l'air.*

TUYAU.	LONGUEUR.	OUVERT ou fermé.	VALEURS DE l, trouvées par l'expérience pour la série des harmoniques.	VALEURS MOYENNES DE l pour le son fondamental, calculées d'après les harmoniques.
A.	m 0,298	O.	306, 151	306, 302
		F.	600 à 590, 192, 115	595, 576, 575
	0,631	O.	560 à 550, 275 à 273, 180, 133	555, 548, 540, 532
		F.	1090, 364 à 360, 220 à 214, 152, 116, 94	1090, 1086, 1085, 1064, 1044, 1034
	0,965	O.	..... 407, 270, 202, 159, 132	..... 814, 810, 808, 795, 792
		F.	..... 550 à 540, 322, 232, 177, 142, 118, 102	..... 1635, 1610, 1624, 1593, 1562, 1534, 1530
B.	0,373	O.	339 à 322, 158, 104	330, 316, 312
		F.	628, 208, 123	628, 624, 615
C.	0,288	O.	231, 114, 76, 55, 44	231, 228, 228, 220, 220
		F.	.... 156, 93, 65, 48	.... 468, 465, 455, 432
D.	0,523	O.	450 à 443, 222 à 220, 143, 105, 52	446, 442, 429, 420, 416
		F.	.... 285, 170, 120.5, 92	.... 855, 850, 843.5, 828

On voit combien il serait difficile de se décider ainsi sur la valeur du son fondamental, et cette difficulté augmente encore par l'expérience suivante : Mettons sur le sommier d'une soufflerie un tuyau d'orgue assez long, dont le porte-vent soit muni d'un robinet ; le robinet étant ouvert, on obtient d'abord avec une faible pression le son fondamental, et en augmentant graduellement la pression, on fait sortir les harmoniques ; si l'on continue à forcer le vent jusqu'à ce que l'on ait dépassé le dernier des harmoniques, on réussit souvent à faire sortir de nouveau, soit le son fondamental, soit son octave aigu ; mais ils sont l'un et l'autre un peu plus graves que les sons correspondants de la série que l'on observe ordinairement. Si l'on maintient au contraire la faible pression qui a donné le premier son fondamental et que l'on ferme le robinet en partie, le son saute brusquement au son 3 ou 2, et en continuant à tourner le robinet, on revient de nouveau au son fondamental ; les sons de cette nouvelle série sont plus faibles, plus fixes et plus aigus que ceux de la série ordinaire. Je citerai, comme exemple, une expérience faite avec le tuyau A.

LONGUEUR.	1re SÉRIE.	2e SÉRIE.	3e SÉRIE.
m $\frac{1}{3}$	301 à 285, 149 à 143, 96	318 à 291, 147	"
$\frac{2}{3}$	558 à 548, 273 à 265	555 à 550, 280 à 272, 182, 138	"
1	806 à 800, 400 à 395	824 à 795, 398, 266, 198, 161, 134	812

La deuxième série est celle que l'on observe habituellement. On aurait donc à choisir non-seulement entre les valeurs du son fondamental que l'on obtient dans chaque série, mais encore entre les valeurs qui résultent de ces différentes séries. Toutes ces différences proviennent évidemment de ce que les corrections changent de grandeur suivant la pression ou suivant la vitesse du courant dans la

lumière. Pour lever toute incertitude à cet égard, et pour obtenir des corrections constantes, j'ai eu soin d'observer directement les pressions, et de ne comprendre dans le calcul que des sons fondamentaux correspondants, c'est-à-dire les valeurs des sons fondamentaux calculées d'après les sons que l'on obtient avec une même embouchure et avec une même pression, mais avec différentes longueurs de tuyaux. Supposons qu'avec une pression donnée on trouve

le son fondamental	l_1	pour un tuyau de la longueur	L_1,
le son 2	l_2	pour un tuyau de la longueur	L_2,
et le son 3	l_3	pour un tuyau de la longueur	L_3 ;

les sons fondamentaux correspondants pour ces trois longueurs seront donnés par les longueurs de corde l_1, $2l_2$, $3l_3$.

Ces déterminations, dont je ne citerai que quelques exemples dans le tableau suivant, m'ont en même temps donné l'occasion de rechercher le rapport entre les valeurs l des sons successifs de chaque tuyau et entre les pressions correspondantes p exprimées en millimètres d'eau.

Tableau n° II. — *Séries de sons et de pressions.* 1. Tuyaux ouverts.

TUYAU.	L.	SON FONDAMENTAL.		2ᵉ SON.		3ᵉ SON.		4ᵉ SON.		5ᵉ SON.		6ᵉ SON.		7ᵉ SON.		SONS fondamentaux correspondants.
		l_1	p_1	l_2	p_2	l_3	p_3	l_4	p_4	l_5	p_5	l_6	p_6	l_7	p_7	
A	mm 298	315 à 300	100 à 196	143	400 à 800											300
	629	558 à 550	22 à 28	276	60 à 105	180	195	133	370 à 392							540
	963	820 à 812	4 à 8	409	18 à 24	270	60 à 74	202	104 à 148	160	174 à 224	132	300			800
A (*)	298	306	43 à 67	145	190 à 280											306
	629	558 à 550	10 à 15	277	58	182	70 à 130	133	210							546
	963	815 à 810	2 à 5	405	16 à 18	268	30 à 40	201	70							804
B	97,5	98 à 93	18 à 158	46	178 à 518											95
	190,0	176 à 165	5 à 8	83 à 82	40	54	84	40	204							165
	281,0	247 à 239	2 à 10	117	18	78	40 à 64									234
D	100	110 à 106	28 à 504	52	504 à 924											108
	256	233	10 à 74	115	74 à 464											230
	523	450 à 443	1 à 2	222 à 220	6 à 8	143	14 à 25	106	68							424
	1231	″	″	501	2	330	6	246	12	198	20	164	30	140	40	980

(*) Embouchure changée

[Suite.] Tableau n° II. — *Séries de sons et de pressions.* 2. Tuyaux fermés.

TUYAU	L.	SON FONDAMENTAL.		2ᵉ SON.		3ᵉ SON.		4ᵉ SON.		5ᵉ SON.		6ᵉ SON.		SONS fondamentaux correspondant^s
		l_1	p_1	l_3	p_2	l_5	p_3	l_7	p_4	l_9	p_5	l_{11}	p_6	
A	mm 298	600	48	192	458	173	695							600
	629	"	"	364 à 360	18	220 à 214	34 à 54	154 à 151	104	116	180	94	235	1085
	963	"	"	550 à 540	14	322	34	230	64 à 90	177	194	142	284	1610
B	97,5	194 à 181	2 à 68	61	74 à 524									185
	190,0	340	36	110	44 à 164									330
	281,0	481 à 477	2 à 8	157,5	30	92	64	66	164 à 324					460
D	100	203 à 200	6 à 124	66	154 à 700	37	700 à 1000							200
	256	463	10 à 74	153 à 150	40	89	84	57	140	45	150 à 500			445
	523	"	"	285	6	170	12 à 16	120,5	30	93	34 à 68			837

C'est ainsi que les sons fondamentaux ont été pris dans toutes les expériences. Quant aux pressions, on voit que pour chaque son elles varient entre des limites assez éloignées, et encore n'ai-je pris pour les harmoniques supérieurs que la pression avec laquelle le son était le plus pur. Les calculs qui sont basés sur ces observations ne peuvent donc pas atteindre à une grande précision; cependant le tableau suivant fait voir la loi d'après laquelle ces pressions augmentent à mesure que le son parcourt la série des harmoniques.

Tableau n° III. — *Calcul des pressions* (en millimètres d'eau).

TUYAU.	LONGUEUR.	POUR LES TUYAUX OUVERTS.							POUR LES TUYAUX FERMÉS.					
		p_1	$\frac{p_2}{2^2}$	$\frac{p_3}{3^2}$	$\frac{p_4}{4^2}$	$\frac{p_5}{5^2}$	$\frac{p_6}{6^2}$	$\frac{p_7}{7^2}$	p_1	$\frac{p_2}{2^2}$	$\frac{p_3}{3^2}$	$\frac{p_4}{4^2}$	$\frac{p_5}{5^2}$	$\frac{p_6}{6^2}$
A	m 0,298	100 à 196	100 à 200						48	114	77			
A	0,629	22 à 28	15 à 26	21,7	23 à 25					4,5	4 à 6	6,5	7,2	6,5
A	0,963	4 à 8	4 à 6	6 à 8	6 à 9	7 à 9	8,3			3,5	3,8	4 à 6	7,7	7,8
A*	0,298	43 à 67	47 à 70											
A*	0,629	10 à 15	14,5	8 à 14	13,1									
A*	0,963	2 à 5	4 à 4,5	3 à 4	4,4									
B	0,0975	18 à 158	44 à 129						2 à 68	18 à 131				
B	0,1900	5 à 8	10	9,3	12,7				36	11 à 41				
B	0,2810	2 à 10	4,5	4,5 à 7					2 à 8	7,5	7,1	10 à 20		
D	0,100	28 à 504	126 à 231						6 à 124	38 à 175	78 à 111			
D	0,256	10 à 74	18 à 116						10 à 74	10	9,3	8,8	6 à 20	
D	0,523	1 à 2	1,5 à 2	1,5 à 2,8	4,2					1,5	1,3 à 1,8	1,9	1,3 à 2,7	
D	1,231	"	0,5	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8						

Les nombres placés sur chaque ligne horizontale s'accordent assez bien entre eux pour chaque espèce de tuyau; les pressions ou limites des pressions suivent donc sensiblement la loi qui s'y trouve indiquée. Ainsi, par exemple, pour avoir le quatrième son (qui est le son 4 dans les tuyaux ouverts, et le son 7 dans les tuyaux fermés), il faudra une pression seize fois plus grande que pour le son fondamental; et, en général, *les pressions sont entre elles comme les carrés des numéros d'ordre des sons qui leur correspondent dans la série des harmoniques*.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences qui ont été faites à diverses époques de l'année pour déterminer, au moyen de ce procédé, la vitesse du son dans l'air à différentes températures. Dans la première partie de ce tableau, dans laquelle se trouvent les expériences faites avec le tuyau A, les corrections ont été calculées séparément pour chacune des trois combinaisons possibles entre les trois longueurs, ces longueurs étant désignées par I, II et III; leurs combinaisons sont inscrites dans l'ordre suivant: I et II, I et III, II et III. On verra que les corrections trouvées au moyen de ces combinaisons ne diffèrent, en général, que de quelques millimètres, et que leur moyenne coïncide presque avec le résultat de la combinaison I et III; on a donc pu se borner, dans les autres expériences, à ne combiner que la plus grande avec la plus petite longueur, combinaison qui doit évidemment donner le résultat le plus exact. La moyenne des vitesses corrigées pour chaque tuyau et à chaque température a été ramenée à o degré au moyen de la formule

$$v_0 = \frac{v_t}{\sqrt{1 + 0.003665\,t}}.$$

Tableau n° IV. — *Vitesse du son dans l'air à différentes températures.*

TEMPÉRATURE.	TUYAU ouvert ou fermé.	LONGUEUR.	SONS fondamentaux correspondants.	NOMBRE de vibrations.	VITESSE non corrigée	CORRECTIONS.	MOYENNE	VITESSE DU SON dans l'air en mètres, corrigée	VITESSE DU SON dans l'air en mètres, moy.	VITESSE DU SON dans l'air en mètres, à 0 degré.
		mm	l		mm	mm				
0°,5	A.O	I. 332,5	307,5	832,5	276,77	68,4	65,6	331,42	331,98	331,70
		II. 666,0	563,3	454,5	302,64	66,6		332,50		
		III. 1000,5	822,0	311,4	311,49	61,8		332,03		
2,0	"	I. "	306,5	835,2	277,69	64,1	66,6	333,30	332,74	331,53
		II. "	564,2	453,7	302,16	67,8		332,35		
		III. "	821,3	311,7	311,80	67,9		332,56		
4,5	"	I. "	301,5	849,1	282,31	53,0	61,3	334,38	332,75	330,04
		II. "	562,3	455,3	303,20	58,2		331,12		
		III. "	816,8	313,4	313,51	72,7		332,75		
8,0	"	I. "	302,0	847,7	281,86	62,4	63,4	335,62	335,43	330,62
		II. "	557,0	459,6	306,10	63,1		335,24		
		III. "	812,0	315,3	315,44	64,7		335,43		
8,5	"	I. "	301,5	849,1	282,32	70,5	64,2	336,85	338,05	332,91
		II. "	551,0	464,6	309,44	66,4		339,28		
		III. "	806,4	317,5	317,64	55,7		338,03		
12,0	"	I. "	300,0	853,3	283,75	61,8	66,3	340,33	339,46	332,23
		II. "	553,8	462,3	307,92	64,7		338,58		
		III. "	804,5	318,2	318,36	72,4		339,46		
12,3	"	I. "	299,5	854,8	284,24	66,5	69,4	343,56	343,01	335,53
		II. "	549,8	465,6	310,13	68,4		342,45		
		III. "	798,5	320,6	320,76	73,3		343,01		
16,0	"	I. "	296,6	863,1	287,03	58,9	60,1	338,39	338,68	329,17
		II. "	549,3	466,0	310,41	59,7		338,44		
		III. "	801,8	319,3	319,48	61,8		338,68		
26,6	"	I. "	310,0	825,8	274,58	98,3	86,1	345,68	347,82	332,01
		II. "	550,0	465,4	310,00	90,1		350,07		
		III. "	800,0	320,0	320,16	70,0		347,71		
9,0	A.O	I. 298	306,0	836,6	249,3	128,0	101,3	333,80	338,73	333,25
		II. 631	545,0	469,7	296,4	110,0		343,80		
		III. 965	806,0	317,6	306,5	66,0		338,60		
9,0	A.F	I. "	600,0	426,7	254,3	114,0	92,7	333,70	337,30	331,88
		II. "	1085,0	235,9	297,8	98,2		341,70		
		III. "	1610,0	159,0	306,9	65,9		336,50		

[Suite.] Tableau n° IV. — *Vitesse du son dans l'air à différentes températures.*

TEMPÉRATURE.	TUYAU ouvert ou fermé.	LONGUEUR.		SONS fondamentaux correspondants.	NOMBRE de vibrations.	VITESSE non corrigée.	CORRECTIONS.	VITESSE DU SON dans l'air en mètres, corrigée.	moy.	à 0 degré.
			mm	l		mm	mm			
16°,0	B.O	I.	97,5	99,5	2572,9	250,9	37,9	348,37	339,9	329,59
		II.	190,0	175,0	1462,9	277,9		334,16		
		III.	281,0	241,0	1062,2	298,5		338,74		
		IV.	373,0	310,8	823,7	307,2		338,46		
16,0	B.F	I.	″	196,0	1306,1	254,7	31,0	335,7	334,5	325,11
		II.	″	341,0	750,7	285,3		331,8		
		III.	″	478,0	535,6	301,0		334,2		
		IV.	″	615,0	416,3	310,5		336,3		
9,9	B.O	I.	″	95,0	2694,7	262,7	28,0	338,2	338,2	332,23
		II.	″	165,0	1551,5	294,8		338,2		
		III.	″	234,0	1094,0	307,4		338,2		
9,9	B.F	I.	″	185,0	1383,8	269,8	26,0	341,8	339,5	333,51
		II.	″	330,0	775,8	294,8		335,1		
		III.	″	460,0	556,5	312,8		341,7		
21,0	C.O	I.	88	79,0	3240,5	285,2	18,0	343,5	241,7	329,27
		II.	188	156,0	1641,0	308,5		338,1		
		III.	288	228,0	1122,8	323,4		343,6		
21,0	C.F	I.	″	157,0	1630,6	287,0	17,0	342,4	340,6	328,96
		II.	″	305,0	820,2	308,4		336,3		
		III	″	455,0	562,5	324,1		343,2		
17,0	D.O	I.	100	104,0	2461,5	246,1	40,0	344,6	342,3	332,11
		II.	245	210,0	1219,0	298,6		347,4		
		III.	973	774,0	330,8	321,8		335,0		
11,5	D.O	I.	510	423,0	605,2	308,6	46,0	336,5	336,5	329,61
		II.	865	693,0	369,4	319,5		336,5		
9,3	D.O	I.	100	108,0	2370,4	237,0	40,1	332,1	332,9	327,38
		II.	256	230,0	1113,1	284,9		329,6		
		III.	520	425,0	603,8	314,0		338,2		
		IV.	869	700,0	365,7	317,8		332,4		
		V.	1231	985,0	261,2	321,6		332,0		
9,3	D.F	I.	100	200,0	1280,0	256,0	32,0	337,9	336,4	330,81
		II	256	445,0	575,0	294,5		331,4		
		III.	523	837,0	305,9	319,9		339,5		
		IV.	1231	1917,0	133,5	328,8		336,6		

D'après l'expérience directe, la vitesse du son dans l'air à 0 degré est égale à $332^{m},3$; ce tableau fait donc voir que l'on peut, au moyen des tuyaux d'orgue, déterminer la vitesse dans l'air, et probablement dans tous les gaz, à moins de $\frac{1}{100}$ près. Une autre série d'expériences dans laquelle j'ai cherché à déterminer expérimentalement l'influence du degré d'humidité dans l'air ne m'a donné aucun résultat; les différences tombent entre les limites des erreurs.

Enfin j'ai déterminé les valeurs des deux corrections pour un certain nombre de tuyaux de différentes matières et de différentes dimensions, mais qui étaient tous bien embouchés et construits par le même artiste, M. Marloye. La vitesse du son dans les tuyaux étant la même que celle dans l'air libre, on peut se servir réciproquement de cette dernière pour trouver la vraie longueur de la colonne d'air dans un tuyau; par conséquent, si à la température t un tuyau de la longueur L donne ouvert le nombre de vibrations n et fermé le nombre n', on aura

$$x + y = \frac{332.3\sqrt{1 + 0.003665\,t}}{n} - L,$$

$$x = \frac{332.3\sqrt{1 + 0.003665\,t}}{2n'} - L.$$

Pour les quatre tuyaux A, B, C, D, dont les corrections avaient été directement déterminées, nous avons porté dans le tableau suivant les valeurs qui correspondaient à la meilleure disposition de l'embouchure pour l'air.

Tableau V. — *Valeurs des corrections pour différents tuyaux dans l'air.*

	MATIÈRE du tuyau.	DIAMÈTRE ou côté de la section.	TEMPÉRATURE de l'air.	LONGUEUR.	OUVERT ou fermé.	NOMBRE de vibrations.	x.	y.
		mm	o	mm			mm	mm
Tuyaux cylindriques.	Plomb......	$d =$ 20	11,55	62	F.	1828,6	30,7	
	"	24	"	107	O.	2306,3	34,8	5,3
	"	"	"	"	F.	1196,3		
	"	20	"	120	F.	1153,2	27,1	
	"	42	"	120	F.	901,4	68,1	
	Laiton (A)	40	"	I, II, III	O.	"	60,0	6,5
	"	"	"	"	F.	"		
	(B)	20	"	"	O.	"	28,5	4,0
	"	"	"	"	F.	"		
	(C)	10	"	"	O.	"	17,0	1,0
	"	"	"	"	F.	"		
	Verre * (D)	20	"	"	O.	"	32,0	8,1
	"	"	"	"	F.	"		
Tuyaux à section carrée.	Bois........	$c =$ 15	"	76	O.	3029,6	34,0	2,0
	"	"	"	"	F.	1542,2		
	"	20	"	200	O.	1354,5	48,4	2,0
	"	"	"	"	F.	682,7		
	"	20	"	356	O.	797,5	64,7	4,6
	"	"	"	"	F.	403,1		
	"	30	"	421	O.	663,2	73,2	17,2
	"	"	"	"	F.	343,2		
Tuyaux cylindriques à embouchure carrée.	Embouchure.	Tuyau.						
	Laiton $c =$ 50	Zinc $d =$ 50	10,50	668	O.	439,9	66,1	35,8
	"	"	"	"	F.	230,6		
	Bois $c =$ 20	Verre $d =$ 17	11,55	875	O.	368,3	40,0	5,8
	"	"	"	"	F.	185,4		

* Embouchure en laiton.

La correction de l'embouchure est, pour des tuyaux de la même matière, sensiblement proportionnelle au diamètre; elle serait donc presque nulle pour un tuyau très-étroit : les tuyaux en bois donnent, comme on sait, un son plus grave, et, par suite, une correction plus grande que des

tuyaux d'égales dimensions en métal ou en verre. La seconde correction est beaucoup plus petite que la première; elle provient d'une espèce de ménisque d'air qui s'ajoute à la colonne vibrante, et elle augmente également avec le diamètre du tuyau.

De la détermination de la vitesse du son dans les liquides.

Tout ce que nous venons de dire sur la détermination de la vitesse du son dans l'air s'applique également aux liquides; seulement les tuyaux fermés n'ayant donné, jusqu'ici du moins, aucun résultat satisfaisant, on n'a pu trouver que la somme des deux corrections pour les tuyaux ouverts.

Nous avons déjà fait remarquer qu'il faut prendre de grandes précautions pour ne pas confondre les véritables sons du tuyau, les sons de sa colonne liquide, avec aucun des autres sons qui se produisent fréquemment. Les sons de tuyau ont le même timbre que dans l'air; ils ne varient avec la pression qu'entre des limites très-rapprochées, et ils changent de hauteur dès qu'on fait changer la longueur de la colonne. Pour les faire disparaître, il suffit de fermer le bout ouvert, soit en entier, soit en partie, ou d'introduire dans la colonne ou dans la lumière, soit un petit corps solide, soit une bulle d'air. Des poudres légères suspendues dans l'eau suffisent déjà pour gêner les vibrations; c'est pourquoi j'ai échoué dans toutes les tentatives que j'ai faites pour rendre les nœuds de vibration visibles.

Il faut remarquer qu'avec de très-faibles pressions on entend souvent l'octave grave du son fondamental; nous avons déjà observé le même fait par rapport aux vibrations longitudinales des corps solides (1), et l'on évitera facilement toute erreur en ayant égard à la succession des harmoniques.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIX, page 136.

Les sons d'embouchure sont de véritables sons de sifflement; ils montent graduellement et indéfiniment avec la pression, et ils restent les mêmes, quelque modification que l'on fasse subir à la longueur ou à l'ouverture du tuyau. Ces sons peuvent être plus ou moins intenses; mais ils ne disparaissent jamais entièrement, ni dans les liquides, ni dans l'air, et ils jouent, je crois, un rôle important dans la production des sons du tuyau.

On s'en convaincra facilement en opérant sur une embouchure détachée de son tuyau. Lorsqu'on fait arriver dans cette embouchure un courant d'air ou d'eau, on entend un son qui varie continuellement avec la pression, et qui est d'autant plus aigu que la bouche est plus basse et que le courant est plus intense.

L'embouchure paraît donc agir comme le ferait tout autre corps sonore, une sirène par exemple, qui serait placée à l'ouverture d'un tuyau: en partant des sons les plus graves et en montant jusqu'aux plus aigus, l'embouchure arrive à être à l'unisson avec le son fondamental du tuyau et avec les différents harmoniques; c'est alors que la colonne de gaz ou de liquide entre en vibration et vient renforcer le son d'embouchure. Il faut donc, pour qu'une embouchure soit bonne, que ses sons propres soient aussi faibles que possible, qu'ils partent, pour ainsi dire, du son fondamental du tuyau, et qu'ils montent facilement jusqu'à ses harmoniques les plus élevés.

Tous les autres sons qui peuvent se produire et qui proviennent, soit des vibrations des lèvres, soit des ballottements de certaines parties du tuyau, soit enfin de petites bulles d'air qui, en se mettant dans la lumière, agissent comme de véritables anches, tous ces sons se distinguent par leur constance, par leur intensité et par leur timbre tout à fait différent, et il est toujours facile de les faire disparaître.

Tableau n° VI. — *Séries de sons dans l'eau.*

TUYAU.	LONGUEUR.	VALEURS DE l trouvées par l'expérience pour la série des harmoniques.	VALEURS MOYENNES DE l', pour le son fondamental, calculées d'après les harmoniques.
A	mm 332,5	80.5	80.5
	666,0	154, 76	154, 152
	1000,5	232 à 229, 114.5, 75	230.5, 229, 225
	332,5	84, 42	84, 84
	666,0	159, 77.5, 53.5	159, 155, 160.5
	1000,5	233, 116, 77, 58	233, 232, 232, 232
	298,0	82, 41	82, 82
	629,0	156, 77	156, 154
	963,0	224, 111, 73, 55, 36	224, 222, 219, 220, 216
	216,0	66.5	66.5
	550,0	150, 63, 47, 36	150, 146, 141, 144
	884,0	239, 121, 79	239, 242, 237
	216,0	67	67
	550,0	142, 71, 46	142, 142, 138
	884,0	225, 111, 53	225, 222, 212
B	94,0	26.5	26.5
	185,0	47.5, 24	47.5, 48
	275,0	71, 36, 22	71, 72, 66
C	88,0	22	22
	188,0	40.5, 20	40.5, 40
	288,0	64, 32, 21	64, 64, 63
D	240,0	53	53
	520,0	119, 58, 41, 30	119, 116, 123, 120
	869,0	195, 96, 64.5, 49	195, 192, 193.5, 196
	1012,0	230, 114, 75, 56	230, 228, 225, 224
	1231,0	265, 130, 87, 65, 52, 38	265, 260, 261, 260, 260, 266

Les valeurs du son fondamental, calculées d'après les harmoniques successifs, vont généralement encore en diminuant, mais les différences sont beaucoup moins considérables qu'elles ne l'étaient dans les expériences analogues sur l'air; on éprouve, par conséquent, moins de difficultés à déterminer les sons fondamentaux correspondants. La répétition de la série des sons, sous des pressions très-différentes, s'observe dans l'eau plus facilement et plus fréquemment encore que dans l'air; en voici quelques exemples :

LONGUEUR.	1re SÉRIE.	2e SÉRIE.	3e SÉRIE.
m			
0,963	237, 76	234, 118	"
"	"	238, 119, 78, 57	120
1,000	244, 122	244, 120, 82	256
0,333	85.5	84, 42	85
0,865	195, 94	195, 66, 49, 38.5	"
1,231	268, 133, 89, 43	267 à 262, 130, 66, 54, 43, 38	"

Il arrive même souvent qu'une même pression produit deux harmoniques à la fois appartenant à deux séries consécutives, et l'on observe surtout fréquemment la coexistence des sons 1 et 3. C'est probablement à la même cause qu'il faut attribuer les irrégularités que l'on rencontre quelquefois dans l'ordre de succession des sons. En effet, lorsqu'on trouve des séries comme celle-ci : 1, 3, 2, 3, 4, . . ., on peut supposer que le son 3, qui est intercalé dans cette série, appartient à une série précédente.

Tableau n° VII. — *Séries de sons et de pressions.* (Les pressions sont exprimées en millimètres de mercure.)

TUYAU.	LONGUEUR.	SON FONDAMENTAL.		SON 2.		SON 3.		SON 4.		SON 5.		SONS fondamentaux correspondants.
		l_1	p_1	l_2	p_2	l_3	p_3	l_4	p_4	l_5	p_5	
A	298 mm	87	211									87
	631	162	89	81	244	55	372					162
	965	238	36	119	94	77	167	57	243			238
	298	85	78	41	273	29	726					85
	631	160	60 à 70	81 à 79	201 à 313			37	699			159
	965	240 à 237	27 à 48	118	87	78	211	60	335			234
	216	67	127	34 à 33	527							67
	550	143 à 140	30 à 42	71 à 70	129	45	238	33	356			141
	884	220 à 217	10 à 20	108	73							216
B	97,5	27 à 26	256									26,5
	190	48 à 47	100 à 200	23 à 24	466 à 500							47,5
	281	70 à 68	43 à 87	34	136	22	300					67,0
C	88	23 à 22	164 à 338									22,5
	188	43 à 42	77 à 120	21	360 à 500							42,5
	288	67	50	32	227	21						64,5
D	507	112 à 110	99 à 133	56 à 55	294 à 557	36	746					110
	1231	268	10 à 20	133	41	90 à 89	100 à 200					266
	520	118	114	59 à 58	400 à 632							117
	869	195	36 à 59	95	124	65	393	49	560 à 660	38,5	800	193,5
	973	213	21 à 25	106,5	95 à 149	71	227 à 322	56	395 à 584	45	698	213

Lorsqu'on n'opère pas avec des longueurs très-différentes, on peut se dispenser d'observer les pressions : les valeurs du son fondamental, calculées d'après les premiers harmoniques, s'accordent si bien entre elles, qu'il suffit ordinairement de prendre leur moyenne ; les erreurs que l'on peut commettre en opérant ainsi, tombent entre les limites des erreurs inévitables dans l'évaluation de ces sons aigus.

Tableau n° VIII. — *Calcul des pressions.*

TUYAU.	LONGUEUR.	p_1	$\frac{p_2}{2^2}$	$\frac{p_3}{3^2}$	$\frac{p_4}{4^2}$	$\frac{p_5}{5^2}$
A	mm 298,0	211				
	631,0	89	61	41		
	965,0	36	23	19	15	
	298,0	78	68	69		
	631,0	60 à 70	50 à 78			
	665,0	27 à 48	22	23	21	
	216,0	127	132			
	550,0	30 à 42	32	26	22	
	884,0	10 à 20	18			
B	97,5	256				
	190,0	100 à 200	116 à 125			
	281,0	43 à 87	34	33		
C	88,0	164 à 338				
	188,0	77 à 120	90 à 125			
	288,0	50	57			
D	507,0	99 à 133	73 à 139	83		
	1231,0	10 à 20	10	11 à 22		
	520,0	114	100 à 158			
	869,0	36 à 59	31	44	35 à 41	32
	973,0	21 à 25	34 à 37	25 à 35	25 à 36	28

Ces nombres, sans s'accorder entre eux d'une manière absolue, suffisent cependant pour démontrer que, pour l'eau, la loi des pressions successives est la même que pour l'air.

Tableau nº IX. — *Vitesse du son dans une colonne d'eau à la température de* 10 *à* 20 *degrés.*

TUYAU.	LONGUEUR.	SONS fondamentaux correspondants. *l*.	NOMBRE de vibrations.	VITESSE non corrigée	CORRECTIONS.	MOYENNE	VITESSE DU SON dans l'eau, corrigée	VITESSE DU SON dans l'eau, moyenn.
	mm			m	mm	mm	m	m
A	I. 332,5	80,5	3180,1	1057,5	37,8		1147,2	
	II. 666,0	153,0	1673,2	1114,5	31,7	28,5	1161,5	1154,6
	III. 1000,5	228,0	1122,8	1123,3	16,0		1155,0	
	I. "	81,5	3141,1	1044,4	38,5		1215,2	
	II. "	154,8	1653,7	1101,6	48,2	54,3	1191,3	1203,3
	III. "	224,5	1140,3	1140,8	76,3		1202,8	
	I. "	82,0	3122,0	1038,2	42,1		1205,1	
	II. "	155,0	1651,6	1100,1	49,1	53,4	1188,4	1196,7
	III. "	225,5	1135,2	1135,8	69,1		1196,5	
	I. "	87,0	2942,5	978,4	54,4		1178,4	
	II. "	162,0	1580,2	1052,5	62,9	67,9	1159,9	1169,1
	III. "	234,0	1094,0	1094,6	86,6		1168,9	
	I. "	91,0	2813,2	935,3	86,0		1158,7	
	II. "	163,5	1564,8	1042,8	81,0	78,4	1165,5	1161,6
	III. "	238,0	1075,6	1076,2	68,3		1160,5	
	I. "	95,0	2694,7	896,0	89,9		1205,6	
	II. "	170,0	1505,9	1002,9	105,2	113,8	1174,3	1189,5
	III. "	240,0	1066,7	1067,2	146,4		1188,6	
	I. 298	85,0	3011,8	897,5	84,5		1142,4	
	II. 631	159,0	1610,1	1015,9	82,5	81,3	1146,9	1144,7
	III. 965	234,0	1094,0	1055,7	77,0		1144,7	
	I. "	87,0	2942,6	876,9	88,2		1127,6	
	II. "	162,0	1580,2	997,1	86,3	85,2	1131,8	1129,7
	III. "	238,0	1075,6	1038,0	81,0		1129,6	
	I. "	86,0	2976,8	887,1	111,4		1188,6	
	II. "	155,5	1646,3	1035,3	104,7	101,3	1202,3	1195,3
	III. "	228,0	1122,8	1081,3	87,9		1195,0	
	I. "	98,0	2612,3	778,4	152,4		1161,1	
	II. "	170,0	1505,9	947,0	148,4	146,5	1167,8	1164,9
	III. "	224,0	1049,2	1010,4	138,8		1164,0	

Dans les six premières expériences, la bouche a été graduellement rétrécie ; par suite, les sons ont baissé, les corrections ont augmenté et l'on a ainsi trouvé les limites entre lesquelles ces dernières peuvent varier. Il en est de même pour les expériences suivantes.

[Suite.] Tableau n° IX. — *Vitesse du son dans une colonne d'eau à la température de* 10 *à* 20 *degrés.*

TUYAU.	LONGUEUR.		SONS fondamentaux correspondants. *l.*	NOMBRE de vibrations.	VITESSE non corrigée	CORRECTIONS	MOYENNES	VITESSE DU SON dans l'eau. Corrigée	VITESSE DU SON dans l'eau. Moyenn.
		mm			m	mm	mm	m	m
A	I.	216	67,0	3820,9	825,3	86,5		1142,1	
	II.	550	141,0	1815,6	998,6	84,4	82,9	1149,1	1145,7
	III.	884	216,0	1185,2	1047,7	77,9		1146,0	
	I.	″	68,0	3764,7	813,2		95,1	1171,2	1171,2
	II.	″	141,0	1815,6	998,6			1171,2	
	I.	″	66,5	3849,6	831,5	56,5		1219,2	
	II.	″	148,0	1729,7	951,3	79,2	100,7	1125,5	1168,8
	III.	″	217,0	1179,7	1042,9	166,5		1161,7	
B	I.	97,5	26,5	9660,4	941,9	19,2		1184,4	
	II.	190	47,5	5389,5	1024,0	23,0	25,1	1158,7	1170,7
	III.	281	67,0	3820,9	1076,1	33,2		1169,2	
C	I.	88	22,5	11378,2	1001,5	24,5		1186,7	
	II.	188	42,5	6023,6	1132,5	19,1	16,3	1230,6	1208,4
	III.	288	64,5	3969,0	1143,1	5,2		1207,8	
D	I.	507	110,0	2327,3	1179,9		3,5	1188,1	1188,1
	II.	1231	266,0	962,4	1184,7			1188,1	
	I.	520	117,0	2188,1	1137,8		5,8	1150,5	1150,1
	II.	870	195,0	1313,0	1142,3			1149,8	
	I.	240	53,0	4830,1	1159,2			1219,1	
	II.	435	93,0	2752,7	1197,4			1203,5	
	III.	507	110,0	2327,3	1180,0		12,4	1208,8	1204,9
	IV.	735	163,0	1570,6	1154,4			1173,9	
	V.	1240	263,0	973,4	1207,0			1219,1	
	I.	520	117,0	2188,1	1137,8			1177,2	
	II.	869	193,2	1325,1	1151,5		18,0	1175,6	1173,2
	III.	973	213,0	1201,9	1169,4			1164,0	
	IV.	1012	224,0	1143,0	1156,6			1177,2	
	I.	210	50,0	5120,0	1075,2		20,0	1177,6	1177,6
	II.	325	75,0	3413,3	1109,4			1177,6	
				Moyenne........................					1173,4

Ce tableau ne contient qu'une partie des expériences qui ont été faites et dont les résultats étaient toujours compris entre les mêmes limites que ceux-ci; elles s'accordaient en général à 10 mètres près avec la moyenne que nous venons de trouver : cette dernière peut donc être considérée comme exprimant à un centième près la vitesse du son dans une colonne d'eau à la température moyenne de 15 degrés. Cette vitesse est de beaucoup inférieure à celle que MM. Colladon et Sturm ont trouvée par l'expérience directe, et l'on ne pourrait guère expliquer cette différence suivant l'ancienne théorie du mouvement des fluides, théorie dans laquelle on admettait l'égalité de pression en tout sens, même pendant les vibrations rapides qui servent à produire le son ou à le transmettre.

Dans un précédent Mémoire, j'ai démontré que la vitesse du son dans une masse solide illimitée est à celle dans un filet de la même susbstance comme $\sqrt{\frac{3}{2}}$ est à 1 ; ce résultat théorique n'est encore confirmé par aucune expérience directe.

En effet, l'eau est le seul de tous les corps solides ou liquides pour lequel on puisse déterminer ces deux vitesses par l'expérience; admettons donc pour un instant que la même loi s'applique aux liquides. En calculant d'après la moyenne que nous venons de trouver, on a la vitesse du son dans une masse d'eau illimitée à la température de $15^{\circ} = 1173.4 \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 1437^{m},1$. L'observation directe à 9 degrés a donné le nombre 1435 mètres. La coïncidence de ces deux nombres prouve que la loi s'applique réellement aux liquides, que par conséquent l'égalité de pression en tout sens n'a pas lieu pendant leurs vibrations sonores, et qu'une colonne liquide vibrant longitudinalement donne le même son que rendrait une barre solide dont la matière aurait la même compressibilité cubique que le liquide.

Il s'ensuit également que les lois de l'équilibre des corps solides s'appliquent aux liquides pendant un très-court intervalle de temps après l'application des forces extérieures. Ainsi donc, si on pouvait suspendre librement une colonne liquide, si on pouvait appliquer à ses deux extrémités une traction instantanée, et si on pouvait dans ce moment mesurer sa longueur et son volume, l'augmentation de volume serait égale à un tiers de l'allongement, et on pourrait calculer l'une et l'autre d'après la compressibilité cubique. Enfin, la loi de l'attraction moléculaire doit être la même pour les liquides que pour les solides.

Ce rapport entre les deux vitesses étant une fois établi, nous pourrons, pour tous les autres liquides, déduire de la vitesse du son dans une colonne, sa vitesse dans une masse illimitée et la compressibilité du liquide. Cette dernière a déjà été directement mesurée pour un assez grand nombre de liquides; la comparaison des valeurs de la compressibilité, données par ces deux méthodes, fournira donc un nouveau moyen de vérification pour le rapport que nous venons de trouver.

Avant de passer aux expériences dans le petit appareil, je citerai celles qui ont été faites sur de l'eau de mer; il était important de faire cette détermination avec autant d'exactitude que possible, parce qu'elle pourra être vérifiée non-seulement par les expériences de compression, mais encore par une expérience directe dans la mer. Je me suis donc servi du grand appareil, et j'ai préparé 180 litres d'eau de mer d'après l'analyse de Marcet, suivant laquelle 1000 parties d'eau de mer contiennent

26,6 de chlorure sodique,
4,66 de sulfate sodique,
1,232 de chlorure calcique,
5,145 de chlorure magnésique.

Tableau n° X. — *Vitesse du son dans l'eau de mer à la température de 20 degrés. Densité,* 1,0264.

TUYAU.	LONGUEUR	CORRECTIONS.	*l.*	NOMBRE de vibrations.	VITESSE DU SON non corrigée.	VITESSE DU SON corrigée.
A	mm 216,0	mm 76,3	63	4063,5	877,7	1187,7
	550,0	"	136	1882,5	1035,3	1187,9
	884,0	"	207	1236,7	1093,3	1187,7
A*	216,0	223,1	94	2723,4	588,3	1195,9
	884,0	"	237	1080,2	954,9	1195,9
B	97,5	26,5	27	9481,5	924,5	1175,7
	190,0	"	47	5446,8	1034,9	1182,0
	281,0	"	66	3878,8	1090,0	1192,8
	445,0	"	101	2534,6	1127,9	1195,1
	535,0	"	124	2064,5	1104,5	1159,2
	895,0	"	203	1261,1	1128,7	1161,8
D	210,0	18,7	48	5333,3	1120,0	1219,7
	415,0	"	94	2723,4	1130,3	1181,2
	540,0	"	120	2133,3	1152,0	1191,9
	728,0	"	165	1555,1	1129,5	1158,6
	1225,0	"	261	980,8	1201,5	1219,9
			Moyenne	....	....	1187,0

* La lèvre supérieure n'était pas bien fixée.

D'après cette moyenne, la vitesse du son dans la mer à 20 degrés est de 1453^{m},8.

On n'a pas pu se servir du grand appareil pour déterminer la vitesse du son dans l'eau à température élevée; car, dès qu'on commence à chauffer, et déjà à la température de 30 degrés, des bulles d'air se dégagent de l'eau, s'attachent à l'embouchure et à la paroi interne du tuyau, et empêchent la production du son. Pour obvier à cet inconvénient et pour pouvoir maintenir chaque liquide à une température constante, on a entouré le réservoir A du petit appareil d'un autre manchon plus large, et l'espace annulaire compris entre ces deux réservoirs a été rempli

soit d'eau chaude, soit d'un mélange réfringérent; en faisant continuellement circuler le liquide à travers toutes les parties de l'appareil, on l'a bientôt amené à une température constante pendant la durée de l'expérience.

Pour chasser l'air contenu dans l'eau, on en a fait bouillir une quantité suffisante pendant plusieurs heures, et on l'a versée encore bouillante dans le petit appareil dont le réservoir avait été chauffé d'avance; le refroidissement s'est alors assez lentement opéré pour qu'on ait pu prendre la vitesse du son de 10 en 10 degrés, depuis 60 jusqu'à 20 degrés.

Le tableau XI contient les résultats de ces expériences sur l'eau et sur un certain nombre d'autres liquides. Les densités à chaque température, par rapport à l'eau distillée prise à la température de 4 degrés, sont portées dans la troisième colonne; elles ont été déterminées au moyen du flacon bouché de M. Regnault.

La septième colonne contient les valeurs des sons fondamentaux exprimées en longueurs de corde; je ferai remarquer que, dans le petit appareil, les tuyaux sont plus courts et les sons plus aigus, plus faibles, et, par conséquent, plus difficiles à évaluer que dans le grand : aussi les résultats ne peuvent-ils plus être considérés comme exacts à plus de $\frac{2}{50}$ près.

Par les mêmes raisons, il eût été difficile de trouver les corrections pour chaque liquide avec une exactitude suffisante; mais dans beaucoup de cas on a pu se dispenser de faire cette détermination. En effet, lorsqu'on compare entre elles les expériences précédentes sur l'air et sur l'eau, on voit que pour un même tuyau les corrections sont restées sensiblement les mêmes tant qu'on n'a pas touché à l'embouchure. Elles sont généralement un peu moindres pour l'eau que pour l'air; mais ces différences, qui ne dépassent jamais 5 millimètres, sont négligeables par rapport à la différence des densités, et elles disparaissent entièrement

lorsque l'on compare l'eau avec un autre liquide. Par conséquent, toutes les fois que la correction n'a pas pu être calculée avec une précision suffisante, on s'est servi de sa valeur précédemment trouvée pour le même tuyau par les expériences sur l'eau. Ces corrections sont contenues dans la sixième colonne du tableau suivant, et l'on distinguera facilement celles qui ont été directement déterminées, puisque, dans ce cas, les vitesses corrigées qui correspondent à la plus grande et à la plus petite longueur du tuyau sont rigoureusement les mêmes.

Les pressions suivent, pour les autres liquides, la même loi que pour l'air et pour l'eau, et leurs valeurs absolues augmentent avec la densité des liquides. Mais n'ayant trouvé aucun rapport fixe entre ces deux quantités, j'ai cru pouvoir me dispenser d'inscrire les pressions dans le tableau suivant.

Tableau n° XI. — *Vitesse du son dans différents liquides.*

NOM DU LIQUIDE.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ.	TUYAU.	LONGUEUR.	CORRECTION.	*l*.	NOMBRE de vibrations.	VITESSE DU SON non corrigée	VITESSE DU SON corrigée	MOYENNE
	°			mm				m	m	
Eau de Seine..	30,0	0,9963	A	216,0	81,5	64,0	4000,0	864,0	1190,0	
				547,0	"	129,0	1984,5	1085,5	1247,3	
				216,0	105,4	66,0	3878,8	837,8	1246,7	1250,9
				547,0	"	130,0	1969,3	1077,2	1284,7	
			B	190,0	26,5	45,0	5688,9	1080,9	1232,0	
			D	1215,0	18,7	242,0	1057,9	1285,3	1305,0	
Id.........	40,0	0,9931	A	216,0	81,5	60,0	4266,6	9[illegible]1,6	1269,3	
				547,0	"	120,0	2133,3	1167,0	1340,8	
				216,0	105,4	62,5	4096,0	884,7	1316,5	1324,8
				547,0	"	125,0	2048,0	1120,2	1336,1	
			D	1215,0	18,7	232,0	1103,5	1340,7	1361,3	
Id.........	50,0	0,9893	A	216,0	81,5	57,0	4491,2	970,1	1336,2	
				547,0	"	123,0	2081,3	1138,5	1308,1	
				216,0	105,4	62,0	4129,0	891,9	1327,0	1349,0
				547,0	"	123,0	2081,3	1138,5	1357,8	
			D	540,0	18,7	101,0	2534,7	1368,7	1416,1	
Id.........	60,0	0,9841	A	216,0	81,5	56,0	4571,5	987,4	1360,0	
				547,0	"	110,0	2327,3	1273,0	1462,7	
				216,0	105,4	61,0	4196,7	906,5	1352,0	1408,2
				547,0	"	120,0	2133,3	1166,9	1391,8	
			D	540,0	18,7	97,0	2639,1	1425,2	1474,5	

[Suite.] **Tableau n° XI.** — *Vitesse du son dans différents liquides.*

NOM DU LIQUIDE.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ.	TUYAU.	LONGUEUR.	CORRECTION.	*l*.	NOMBRE de vibrations.	VITESSE DU SON non corrigée	VITESSE DU SON corrigée	MOYENNE
Dissol. concentrée de chlorure sodique conten. 26,92 pour 100 de sel. .	° 18,0	1,1920	A	mm 216,0	82,0	59,0	4339,0	m 937,2	m 1298,0	
			B	97,5	26,5	25,0	10240,0	998,4	1269,7	
				190,0	"	44,0	5818,2	1105,5	1259,7	1275,0
				281,0	"	62,0	4129,2	1160,3	1269,7	
			D	210,0	18,7	46,5	5505,4	1156,2	1259,1	
				325,0	"	68,0	3764,7	2223,5	1293,9	
Dissolut. de sulfate sodique contenant 11,78 pour 100 de sel anhydre.	20,0	1,1089	A	216,0	80,4	63,0	4063,5	877,7	1204,4	
				550,0	"	134,0	1910,5	1050,8	1204,4	
				216,0	78,7	60,0	4266,7	921,6	1257,4	
				550,0	"	128,0	2000,0	1100,0	1257,4	
			B	281,0	26,5	65,0	3938,5	1106,7	1211,1	1245,2
				520,0	"	108,0	2370,4	1232,6	1295,4	
			D	366,0	18,7	80,0	3200,0	1171,2	1231,0	
				540,0	"	110,0	2327,3	1256,7	1300,2	
Dissol. concentrée de sulfate sodique conten. 16,86 p. 100 de sel anhydre. .	18,8	1,1602	A	216,0	64,0	57,0	4491,2	970,1	1257,5	
				550,0	"	125,0	2048,0	1126,4	1257,5	
			B	190,0	32,5	45,0	5688,9	1080,9	1265,8	
				445,0	"	96,0	2666,6	1186,7	1273,3	1292,9
				535,0	"	110,0	2327,3	1245,1	1320,5	
			D	520,0	18,7	102,0	2509,8	1305,1	1352,0	
				545,0	"	109,0	2348,6	1280,0	1323,9	
Dissol. concentrée de carbonate sod. conten. 17,18 p. 100 de sel anhydre...	22,2	1,1828	A	216,0	82,5	59,0	4339,0	937,2	1295,3	
				550,0	"	125,0	2048,0	1126,4	1295,3	
			B	190,0	26,5	42,0	6095,3	1158,1	1319,6	
				445,0	"	96,0	2666,6	1186,6	1257,4	
				535,0	"	113,0	2265,5	1212,0	1272,0	1301,8
			C	188,0	16,3	42,0	6095,3	1145,9	1245,3	
				288,0	"	58,0	4413,8	1271,2	1343,1	
			D	316,0	18,7	64,0	4000,0	1264,0	1338,8	
				540,0	"	106,0	2415,1	1304,2	1349,3	
Dissol. concentrée de nitrate sodique conten. 27,52 p. 100 de sel anhydre...	20,9	1,2066	A	216,0	82,5	56,0	4571,5	987,4	1364,6	
				550,0	"	117,0	2188,0	1203,4	1383,9	
			B	445,0	42,6	92,0	2776,2	1238,3	1353,7	1363,5
				535,0	"	109,0	2348,6	1256,5	1356,5	
			D	532,0	20,0	104,0	2471,6	1309,7	1358,8	
Dissol. concentrée de chlorure calcique contenant 43,42 pour 100 de sel anhydre. *	22,5	1,4322	A	216,0	148,3	60,0	4266,7	921,6	1554,4	
				550,0	"	115,0	2226,1	1224,4	1554,5	
				884,0	"	170,0	1505,9	1331,2	1554,4	
			B	390,0	32,0	64,0	4000,0	1560,0	1688,0	
				480,0	"	80,0	3200,0	1536,0	1638,4	1616,3
				755,0	"	121,0	2115,7	1597,4	1665,1	
				845,0	"	133,0	1924,8	1626,5	1688,0	
			D	348,0	32,3	62,0	4129,0	1436,9	1570,2	
				532,0	"	86,0	2976,8	1583,6	1679,8	
				1225,0	"	205,0	1248,8	1529,8	1570,2	

* Les expériences sur cette dissolution ont été faites dans le grand appareil à cause de l'acuité des sons et à cause de la grandeur des pressions.

[Suite.] Tableau n° XI. — *Vitesse du son dans différents liquides.*

NOM DU LIQUIDE.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ.	TUYAU.	LONGUEUR.	CORRECTION.	*l.*	NOMBRE de vibrations.	VITESSE DU SON non corrigée	VITESSE DU SON corrigée	MOYENNE
	o			mm				m	m	
Alcool ordinaire à 36 degrés.	4,0	0,8514	A	216,0	81,5	76,0	3368,4	727,6	1002,1	
				547,0	"	148,0	1729,7	946,2	1087,1	
			B	390,0	26,5	51,0	5019,6	953,7	1086,8	1064,6
				480,0	"	100,0	2560,0	998,4	1066,3	
			C	188,0	16,3	49,0	5224,5	982,2	1067,4	
			D	540,0	20,0	133,0	1924,8	1039,4	1077,9	
Id.............	20,0	0,8362	A	216,0	80,0	74,0	3459,5	747,3	1024,0	
				"	82,5	"	"	"	1032,7	
				550,0	"	140,0	1828,6	1005,7	1156,6	
			B	390,0	30,0	102,0	2509,8	978,8	1054,1	
				480,0	"	127,0	2015,8	967,5	1028,1	
				390,0	26,5	103,0	2485,5	969,3	1035,2	1049,9
				480,0	"	127,0	2015,8	967,5	1021,0	
			C	188,0	16,3	49,0	5224,5	982,2	1067,4	
				288,0	"	73,0	3506,8	1010,0	1067,2	
			D	540,0	18,7	138,0	1855,1	1001,7	1012,8	
Alcool absolu.....	4,0	0,8097	A	216,0	81,5	84,0	3047,6	658,3	906,7	
				547,0	"	157,0	1630,6	891,9	1024,8	
			B	190,0	26,5	64,0	4 00,0	760,0	866,0	933,9
				390,0	"	115,0	2226,1	868,2	927,2	
				480,0	"	148,0	1729,7	830,3	876,1	
			D	540,0	20,0	143,0	1790,2	966,7	1002,5	
Id.........	23,0	0,7960	A	216,0	81,5	84,0	3047,6	658,3	906,7	
				547,0	"	157,0	1630,6	891,3	1024,8	
			B	190,0	26,5	58,0	4413,8	838,6	955,6	
				390,0	"	114,0	2245,6	875,8	935,3	947,0
				480,0	"	144,0	1777,7	853,3	900,5	
			C	188,0	16,3	57,0	4491,2	844,4	917,6	
			D	540,0	20,0	145,0	1765,6	953,4	988,7	
Essence de térébenthine	0,0	0,8803	A	216,0	81,5	72,0	3555,5	768,0	1057,8	
				547,0	"	153,0	1673,2	915,2	1051,6	
			B	390,0	26,5	118,0	2169,5	846,1	903,6	984,1
				480,0	"	138,0	1855,1	890,4	939,6	
			D	532,0	20,0	146,0	1753,4	932,8	967,9	
Id......... ...	24,0	0,8622	A	216,0	81,5	76,0	3368,4	727,6	1002,1	
				547,0	"	156,0	1641,1	897,6	1031,4	
			B	390,0	26,5	112,0	2285,7	891,4	952,0	989,8
				480,0	"	132,0	1939,4	930,9	982,3	
			D	532,0	20,0	144,0	1777,8	945,8	981,4	
Éther sulfurique...	0,0	0,7529	A	547,0	81,5	170,0	1505,9	823,7	946,3	946,3 ?

J'ai déjà fait remarquer que l'on peut à peine distinguer le son dans l'éther; cette dernière observation présente donc peu de certitude. Quant à l'alcool et à l'essence de térébenthine, les différences de température étaient trop petites pour que leur influence sur le son fût sensible. J'avais eu l'intention de faire varier la température entre des limites beaucoup plus éloignées, et d'étendre ces recherches sur

un plus grand nombre de liquides, et notamment sur les acides et sur le mercure; mais ces expériences nécessitent l'emploi d'appareils spéciaux, qu'il ne m'a pas été possible de faire construire dans les circonstances actuelles.

Du reste, les expériences que nous venons de citer suffisent pour la vérification du rapport entre les deux vitesses du son et entre la compressibilité.

Soient donc, pour un liquide à une température donnée,
v la vitesse du son dans une masse illimitée;
v_1 sa vitesse dans une colonne ou dans un filet;
d la densité; et
c la compressibilité cubique sous la pression d'une atmosphère: on aura

$$v^2 = \frac{3}{2} v_1^2 \quad \text{et} \quad c = \frac{9{,}8088 \times 0{,}76 \times 13{,}596}{d \cdot v^2}.$$

Tableau n° XII. — *Résumé des résultats.*

NOM DU LIQUIDE.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ.	VITESSE DU SON dans une colonne.	VITESSE DU SON dans une masse illimitée.	COMPRESSIBILITÉ.
	°		m	m	
Eau de Seine	15,0	0,9996	1173,4	1437,1	0,0000491
Id.	30,0	0,9963	1250,9	1528,5	0,0000433
Id.	40,0	0,9931	1324,8	1622,5	0,0000388
Id.	50,0	0,9893	1349,0	1652,2	0,0000375
Id.	60,0	0,9841	1408,2	1724,7	0,0000346
Eau de mer (artificielle)	20,0	1,0264	1187,0	1453,8	0,0000467
Dissol. de chlorure sodique	18,0	1,1920	1275,0	1561,6	0,0000349
Dissol. de sulfate sodique	20,0	1,1089	1245,2	1525,1	0,0000393
Dissol. de sulfate sodique	18,8	1,1602	1292,9	1583,5	0,0000348
Dissol. de carbonate sodique	22,2	1,1828	1301,8	1594,4	0,0000337
Dissol. de nitrate sodique	20,9	1,2066	1363,5	1669,9	0,0000301
Dissol. de chlorure calcique	22,5	1,4322	1616,3	1979,6	0,0000181
Alcool ordinaire à 36 degrés	20,0	0,8362	1049,9	1285,9	0,0000733
Alcool absolu	23,0	0,7960	947,0	1159,8	0,0000917
Essence de térébenthine	24,0	0,8622	989,8	1212,3	0,0000800
Éther sulfurique	0,0	0,7529	946,3	1159,0	0,0001002

L'eau à 15 degrés, l'eau de mer, l'alcool ordinaire et absolu, l'essence de térébenthine et l'éther sont les seuls de

ces liquides qui aient été soumis jusqu'ici à des expériences de compression dans le piézomètre, et, à l'exception du dernier, les nombres connus diffèrent peu de ceux que nous venons de trouver (1). Le rapport entre les deux vitesses du son se trouve ainsi de nouveau confirmé, et puisque les expériences de compression réunissent le double avantage d'être d'une exécution facile pour tous les liquides, et d'être susceptibles d'une exactitude plus grande que les déterminations au moyen du son, on pourra se servir des compressibilités pour trouver ces deux vitesses avec toute la précision désirable.

Conclusions.

1°. La vitesse du son étant la même dans une colonne d'air et dans une masse d'air illimitée, on peut la déterminer avec exactitude d'après le son fondamental d'un tuyau d'orgue, pourvu que l'on tienne compte des perturbations qui ont lieu à l'embouchure des tuyaux ouverts et fermés, et à l'extrémité des tuyaux ouverts.

2°. En employant des tuyaux fractionnés, on peut trouver les corrections de ces perturbations, et déterminer la vraie longueur absolue des ondes sonores. Les valeurs de ces corrections augmentent avec les diamètres des tuyaux.

3°. Dans les liquides, on peut faire rendre à un tuyau d'orgue dont l'embouchure est convenablement modifiée, non-seulement le son fondamental, mais encore un grand nombre de sons harmoniques, et on en déduit, de la même manière que pour l'air, la vitesse du son dans une colonne ou dans un filet.

(1) Ce Mémoire a été soumis à l'Académie des Sciences, le 7 août 1848. Dans la même séance, M. Grassi a présenté une Note sur la compressibilité des liquides sur lesquels j'avais opéré. Cette Note fait partie d'un grand travail que M. Grassi a entrepris en se servant de la méthode de M. Regnault pour la détermination directe de la compressibilité des liquides. Les nombres que M. Grassi a trouvés soit pour l'eau à différentes températures, soit pour les autres liquides, s'accordent mieux qu'on n'aurait pu l'espérer avec ceux que nous avons déduits des vibrations sonores. (Voir les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXVII, page 153.

4°. Les pressions ou limites des pressions qu'il faut employer pour faire rendre ses harmoniques successifs à un tuyau, rempli d'air ou de liquide, sont entre elles comme les carrés des numéros d'ordre des sons correspondants.

5°. Pour un même liquide, la vitesse du son dans une masse illimitée est à sa vitesse dans une colonne, comme $\sqrt{\frac{3}{2}}$ est à 1.

6°. La compressibilité d'un liquide étant donnée, on en déduira ces deux vitesses, et réciproquement.

7°. Les vibrations d'une colonne liquide sont isochrones avec celles que ferait une barre solide de même longueur, et dont la matière aurait la même compressibilité que le liquide. La loi de l'égalité de pression en tout sens n'a pas lieu pendant les vibrations sonores, et enfin la loi moléculaire est la même pour les liquides et pour les corps solides.

MÉMOIRE SUR LA CARBONISATION DU BOIS PAR LA VAPEUR D'EAU;

PAR M. VIOLETTE,
Commissaire des Poudres et Salpêtres, ancien élève de l'École Polytechnique.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 19 juin 1848.)

But de ce Mémoire. — Ce Mémoire est divisé en deux parties : dans la première je fais connaître l'extrême variété des charbons de bois, tant dans leur aspect que dans leur composition élémentaire, et les conditions de chaleur qui règlent ou reproduisent ces variétés; dans la seconde partie j'expose les avantages de la carbonisation du bois par la vapeur d'eau chauffée, mode qui permet d'obtenir les charbons de qualité voulue et déterminée, et en particulier celui qui convient le mieux à la fabrication des poudres de chasse supérieure. Je décris l'appareil que j'ai imaginé et construit, d'après l'autorisation de M. le ministre de la Guerre, dans la poudrerie d'Esquerdes, près de Saint-

Omer, dont la gestion m'est confiée. Cet appareil fonctionne depuis une année environ, de manière à alimenter la fabrication des poudres de chasse dans cet établissement. Je relate les nombreuses expériences faites jusqu'à ce jour, et je termine par plusieurs applications industrielles et importantes que présente ce nouveau mode d'employer la chaleur.

PREMIÈRE PARTIE.

Variétés des charbons de bois. — Je ne parle pas ici de la substance pure et *simple* à laquelle les chimistes donnent le nom de *carbone* ou charbon. Je ne m'occuperai que du charbon *industriel*, pour ainsi dire, celui qui provient de la carbonisation plus ou moins avancée du bois en vase clos, et en particulier du bois de bourdaine (*Rhamnus frangula*, LINNÉ), qui, en France, est uniquement employé dans la fabricationn des poudres de guerre et de chasse.

On sait depuis longtemps que la nature du produit de la carbonisation du bois en vase clos varie avec la température : ainsi l'emploi d'une chaleur forte donne un charbon très-noir, dépouillé en grande partie de toutes les substances volatiles hydrogénées, tandis que l'usage d'une chaleur plus modérée produit un charbon de *couleur rousse*, plus voisin du bois, et encore chargé de principes volatils. C'est cette dernière qualité qui convient surtout à la fabrication des poudres de chasse supérieures, et dont il importait de rechercher les véritables conditions de production. Par des recherches précises, j'ai déterminé d'une manière positive la chaleur qui engendre un charbon de qualité déterminée, ou plutôt les limites thermométriques entre lesquelles se produit le *charbon roux*, qui n'est plus bois et pas encore charbon complet; en deçà de ces limites est le bois, et au delà commence la série de tous les charbons *noirs*, dont l'étude fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Expériences relatives à la température de carbonisation du bois en vase clos. — Description de l'appareil. —

Dans un large tube en verre A, *fig.* 1, *Pl. IV*, je maintiens en fusion un alliage métallique, fusible à 160 degrés, que j'ai composé de 1 partie de bismuth, 4 parties de plomb et 3,5 parties d'étain. Ce tube est suspendu à l'extrémité supérieure du verre V, d'une lampe Carcel L, qui permet de régler très-facilement la température du bain métallique. Dans ce bain plonge un thermomètre à mercure C, que j'ai construit avec soin et gradué jusqu'à 350 degrés centésimaux, limite qu'on ne saurait dépasser, puisque, à cette chaleur, le mercure entre en ébullition. Dans le bain métallique plongent trois tubes B fermés à l'extrémité inférieure seulement, et c'est dans ces tubes que j'introduis les petits bâtons de bois *i* soumis à la carbonisation, et que je retire à volonté à l'aide d'un petit fil de platine D auquel ils sont fixés. Par cette disposition, le bois se trouve plongé et maintenu, sans le contact sensible de l'air, à la température indiquée par le thermomètre. En réglant convenablement l'élévation de la mèche de la lampe au commencement de l'expérience, il est très-facile d'entretenir pendant plusienrs heures consécutives une température fixe et sans variation d'un degré, et sans qu'il soit nécessaire d'y apporter aucun soin.

Bois exposé à la chaleur de 200 *degrés centigrades.* — Le bois exposé dans l'appareil précédent et pendant une heure à une *chaleur de* 200 *degrés* ne se convertit pas en charbon : il a bruni seulement, et ne noircit pas le papier sur lequel on le frotte.

Bois exposé à la chaleur de 250 *degrés.*—Le bois exposé dans le même appareil à *la chaleur de* 250 *degrés* pendant *une heure*, a entièrement perdu sa couleur, qui est celle du charbon roux; mais il est dur, résistant, tenace, cassant, trace à peine le papier, et se laisse facilement racler : il n'est pas converti en charbon.

Le bois exposé pendant *deux heures* à la chaleur de 250 degrés a la couleur du charbon roux. Il est encore dur, résistant, mais moins que le précédent : il trace fortement

le papier en jaune roux. Il brûle avec flamme comme le précédent, mais la combustion de la braise ne se soutient pas. La surface du bois est réellement convertie en bon charbon, mais l'intérieur est encore du bois. C'est un charbon imparfait ou *brûlot*, comme l'appellent les charbonniers.

Le bois exposé pendant *trois heures* à la chaleur de 250 degrés est converti en un charbon roux, dur, cassant, résistant, traçant fortement le papier en jaune roux. Il brûle avec flamme, mais la combustion ne se propage pas. Sous le pilon du mortier, il se divise en fibres ligneuses, qu'on réduit facilement ensuite en une poussière rousse. Cette espèce de charbon semble être l'état intermédiaire entre le charbon et le bois; il n'est ni l'un ni l'autre: mais comme il se pulvérise assez facilement, il est permis de croire que, s'il était possible de faire de la poudre avec ce charbon, celle-ci serait d'une qualité supérieure.

Il résulte de ce qui précède que le bois exposé à la température de 250 degrés pendant une durée quelconque ne se carbonise qu'imparfaitement.

Bois exposé à la chaleur de 300 *degrés*. — Le bois exposé dans le même appareil à *la chaleur de* 300 *degrés* pendant *une heure* est converti en un très-bon charbon *roux*, encore assez dur, mais facilement pulvérisable, laissant sur le papier une trace vigoureuse de sépia. Il brûle avec flamme, et la combustion de la braise continue, en envahissant peu à peu le fragment de charbon.

Poids du bois en expérience.... 100 milligrammes;
Poids du charbon obtenu...... 42 milligrammes.

Le bois exposé dans le même appareil à la chaleur de 300 degrés pendant *deux heures* se convertit en un bon charbon roux, mais plus parfait que le précédent, et possédant ses propriétés au plus haut degré. Sa trace jaune est plus foncée sur le papier, il est plus friable. Il brûle avec flamme, et la combustion continue plus activement.

Poids du bois en expérience....	100 milligrammes;
Poids du charbon obtenu......	40 milligrammes

Le bois exposé dans le même appareil à la chaleur de 300 degrés pendant *trois heures* se convertit en un charbon plus fait encore que le précédent. Sa trace est plus foncée, et la combustion se soutient plus vivement encore.

Poids du bois en expérience....	100 milligrammes;
Poids du charbon obtenu......	36 milligrammes.

Le bois exposé dans le même appareil à la chaleur de 350 degrés pendant une demi-heure est changé en charbon roux, mais moins roux que tous les précédents, dont il possède d'ailleurs toutes les propriétés physiques. Il est tendre, friable, se broie très-facilement : c'est un charbon, pour ainsi dire, plus carbonisé.

Poids du bois en expérience....	100 milligrammes;
Poids du charbon obtenu......	35 milligrammes.

Nota. Le bois en expérience est de la bourdaine contenant 6 pour 100 d'humidité, et conservé depuis plusieurs années en magasin.

Je n'ai pas continué ces essais, parce qu'il me suffisait de connaître la température la plus basse à laquelle il était possible de convertir le bois en charbon le plus roux : cette température semble varier entre 300 et 350 degrés.

Il résulte des expériences précédentes que le bois chauffé en vase clos aux températures ci-après désignées produit les charbons suivants :

A 250° centigr. et en deçà	Charbon incuit, imparfait, dit *brûlot;*
A 300° environ........	Charbon *roux;*
A 350° et au delà	Charbons *noirs.*

On voit également que le rendement en charbon décroît à mesure que la température augmente. A la chaleur de 300 degrés j'ai obtenu 42 et 40 pour 100 de bon charbon roux, tandis que dans des essais faits entre 350 et 400 degrés le rendement n'a plus été que de 30 à 26 pour 100.

Pour la même température, le rendement décroît à mesure que la durée de l'expérience se prolonge. Ainsi à la

température de 300 degrés, après une heure d'exposition à cette chaleur ou de carbonisation, le rendement a été de 42 pour 100; après deux heures, il n'a plus été que de 40 pour 100, et après trois heures il s'est abaissé à 36 pour 100. Ces variations ont été plus considérables encore dans des expériences faites à 350 degrés : ainsi, après quinze minutes de carbonisation, le rendement en charbon a été de 30 pour 100; après trente minutes il a été de 28 pour 100, et après quarante-cinq minutes il n'a plus été que de 26 pour 100. Il est probable néanmoins qu'après une certaine durée d'exposition à une chaleur constante, le départ des matières volatiles cesse, ainsi que la décomposition du bois, et que la carbonisation s'arrête définitivement à un certain degré correspondant à la température employée.

DEUXIÈME PARTIE.

Divers modes de carbonisation du bois. — Il existe plusieurs modes de carbonisation, diversement employés dans les poudreries, mais qui ne permettent pas de réaliser cette condition reconnue maintenant indispensable, celle de *régler* la température. On y carbonise le bois, soit à l'air, en *faude* comme dans les forêts, soit à l'air, par *étouffement* dans des petites chaudière mi-sphériques, soit en vases clos, par *distillation* dans des cylindres ou cornues en fonte, servant de récipient au bois, et qu'un foyer extérieur chauffe de manière à déterminer la distillation du bois. à l'instar du procédé employé pour la fabrication du vinaigre et de l'acide pyroligneux.

Premiers essais de carbonisation du bois par la vapeur, faits dans un très-petit appareil. — MM. Thomas et Laurens, ingénieurs civils, ont eu les premiers l'idée d'employer la vapeur surchauffée pour révivifier le noir animal, et opérer la carbonisation des matières végétales et animales. J'ai pensé que la révivification n'étant en effet qu'une sorte de carbonisation, il était possible non-seulement de carboniser le bois par ce procédé, mais encore de

maintenir la température dans les limites nécessaires, soit en manœuvrant le robinet d'admission de la vapeur, soit en conduisant le feu qui chauffe le serpentin dans lequel circule la vapeur à sa sortie du générateur. Je me suis mis à l'œuvre, et dans un petit appareil, *fig.* 5, qui pouvait contenir 1 kilogramme de bois, j'ai fait une série d'essais qui m'ont prouvé que ce mode de carbonisation présentait des avantages incontestables. J'ai même fait fabriquer avec ce nouveau charbon 80 kilogrammes de poudre de chasse extrafine (*anciennement royale*) qui, essayée au fusil-pendule, a donné à la balle une vitesse supérieure à celle que présentait la poudre de même nature qui avait été fabriquée en même temps et dans les mêmes circonstances avec le charbon distillé ordinaire. Ce petit essai indiquait que la poudre nouvelle serait loin d'être inférieure aux meilleures poudres.

La qualité supérieure de la poudre n'était pas, au reste, le seul avantage signalé par ces premiers essais, dont je ne donnerai pas le détail; le rendement en charbon, c'est-à-dire la quantité de charbon obtenue d'une quantité déterminée de bois, était aussi beaucoup plus considérable. En effet, par l'emploi de la vapeur, le rendement en charbon s'est élevé jusqu'à 42 pour 100 du poids du bois, tandis que, d'après l'ancien procédé de distillation, il ne s'élève guère au delà de 33 pour 100, en se maintenant ordinairement dans les limites de 28 à 33 pour 100. Il en résultait une économie considérable pour un établissement qui produit et consomme environ 3000 kilogrammes de charbon par an pour les poudres de chasse.

Encouragé par ces expériences préparatoires qui ont fait l'objet de plusieurs Mémoires successivement présentés à M. le directeur du service des Poudres et Salpêtres, j'ai sollicité l'établissement d'un grand appareil à carbonisation par la vapeur, et M. le ministre de la Guerre, sur la proposition de M. le directeur du service des Poudres, a bien

voulu m'accorder, le 2 juillet 1846, un crédit spécial de 5000 francs. En conséquence, j'ai recherché les meilleures dispositions que me conseillait l'expérience, et j'ai rédigé le projet définitif de l'appareil à vapeur que j'ai établi à Esquerdes le 6 mars 1847. Après quelques jours de travail, le serpentin mal construit a été mis hors de service et remplacé, le 30 avril 1847, par un nouveau serpentin en fer forgé, contourné en spirale, et qui a bien résisté. Les expériences ont été reprises le 16 juin 1847, et depuis cette époque elles ont continué sans interruption. L'appareil a fonctionné jusqu'à ce jour sans dérangement, et alimente maintenant à lui seul la fabrication des poudres de chasse dans la poudrerie d'Esquerdes.

J'ai appris, pendant le cours de mes recherches, qu'en Belgique, dans une poudrerie, on avait aussi opéré la carbonisation du bois par la vapeur d'eau chauffée; j'ignore la situation de cette fabrication.

Description sommaire du grand appareil servant à carboniser le bois par la vapeur d'eau chauffée. — L'appareil servant à Esquerdes à la carbonisation du bois par la vapeur d'eau (voyez *fig.* 7, 8, 9 et 10, *Pl. IV*) se compose de deux cylindres en tôle concentriques H et K, dont l'un intérieur K reçoit la charge de bois, et l'autre extérieur H sert d'enveloppe au premier; au-dessous se trouve un serpentin en fer C contourné en spirale, dont l'une des extrémités communique avec une chaudière à vapeur D, et l'autre avec le fond du cylindre enveloppe H. Un foyer A, alimenté par du bois ou du coke, chauffe le serpentin au degré convenable. Un disque obturateur I en fer forgé ferme le cylindre H, et deux portes en fonte F ferment l'appareil, en empêchant tout refroidissement extérieur. Un tube en cuivre L, implanté dans le fond du cylindre K, laisse échapper la vapeur, et avec elle les produits de la distillation. La cheminée G donne issue à la fumée du foyer A. Un grand massif en maçonnerie enveloppe tout l'appareil,

qui a été établi dans une cabane attenante au bâtiment de la chaudière à vapeur, qui sert à chauffer la sécherie artificielle. Je n'entre pas dans plus de détails, parce qu'une légende explicative, placée à la fin de ce Mémoire, fera mieux comprendre les diverses parties de l'appareil.

Fonctions ou explication de la marche de l'appareil. — Après avoir parlé des dispositions principales de l'appareil, je vais dire comment il fonctionne, et donner le détail de sa manœuvre.

Nous savons que pour carboniser le bois il faut l'exposer à une température nécessaire pour obtenir un charbon de qualité déterminée. Or ici la vapeur est le véhicule de la chaleur; en effet, le foyer étant allumé et le serpentin chauffé convenablement, on ouvre le robinet d'entrée de la vapeur : celle-ci s'élance, circule dans le serpentin, s'y échauffe et pénètre dans le grand cylindre enveloppe H. Là elle chemine entre les deux cylindres, entre dans le cylindre intérieur K par sa partie antérieure ouverte, immerge le bois, le pénètre peu à peu, s'insinue dans ses pores, y dépose la chaleur dont elle est chargée, élève ainsi la température au point de déterminer la carbonisation et s'échappe par le tube L, en entraînant avec elle tous les produits gazéifiés de la distillation : aucune trace de goudron ne reste à l'intérieur, tout est chassé au dehors par la vapeur, agissant à l'instar d'un piston qui refoule tous les produits de la distillation. Le charbon obtenu est d'une très-belle qualité, variable avec la température, c'est-à-dire *noir, roux* ou *brûlot,* suivant que la chaleur a été plus ou moins forte, ou a été prolongée plus ou moins longtemps. Jamais on ne voit de charbon *verni,* c'est-à-dire couvert d'une couche luisante de goudron séché, regardé comme inférieur, et qu'on réserve ordinairement pour la poudre de mine.

Évaluation de la température. — L'évaluation précise de la température présentait le plus haut intérêt, puisqu'elle permettait seule d'obtenir du charbon de nature constante et déterminée.

Il n'était pas possible de songer à l'emploi des thermomètres à mercure, parce que la chaleur produite était trop voisine de l'ébullition de ce métal. Un thermomètre à air présentait tous les avantages de l'exactitude et de la simplicité; aussi serait-il bon de l'établir, mais la disposition particulière de mon appareil en rendait l'application difficile.

J'ai bien rempli le but que je me proposais, en me servant de métaux ou alliages fusibles à des températures variables. Deux petits tubes creux en cuivre *a*, *fig.* 2, fermés à un bout, sont adaptés de manière à pénétrer par leur extrémité fermée dans l'intérieur du cylindre K : chacun d'eux contient un très-petit cylindre de métal *b*, étain, plomb ou alliage; une petite aiguille libre en fer *c*, surmontée d'un poids léger *d*, repose sur le métal : à peine celui-ci est-il fondu, l'aiguille s'enfonce et, par son abaissement, indique la température correspondante à la fusion du métal. Quatre petits tubes semblables, contenant des métaux ou alliages, dont la fusion serait comprise entre 250 et 400 degrés, présenteraient une disposition thermométrique commode et suffisante dans la pratique.

Enveloppe du bois à carboniser. — Le bois à carboniser est mis dans une enveloppe M, *fig.* 10, qu'on introduit dans le cylindre intérieur K, et qui permet de charger et décharger avec facilité; l'enveloppe est un cylindre, soit en toile métallique, soit mieux en tôle forte percée de trous de 1 centimètre de diamètre, et espacés entre eux de 2 à 3 centimètres. Cette disposition présente l'avantage qu'offrent les tissus métalliques, celui d'arrêter toute expansion de la flamme à l'extérieur, si le charbon, à sa sortie de l'appareil, venait à s'enflammer.

Tension de la vapeur d'eau dans la chaudière. — J'ai fait divers essais sur la tension à laquelle il fallait maintenir la vapeur dans le générateur pour obtenir les meilleurs produits en charbon : cette question offrait de l'intérêt, parce que, dans la carbonisation, la vapeur ne doit pas

seulement agir comme véhicule de chaleur, mais encore comme agent mécanique et propulseur, chargé, à l'instar d'un *véritable balai*, de chasser et entraîner avec elle les substances bitumineuses engendrées par la distillation du bois : ce double rôle est tellement vrai, qu'à une tension trop faible la vapeur languissante n'expulse plus le goudron, et produit du charbon *verni*, c'est-à-dire couvert d'un enduit brillant et bitumineux, qui nuit essentiellement à sa qualité, et le fait rejeter de la fabrication des poudres de chasses supérieures. Or j'ai reconnu que la vapeur agissait convenablement à la tension de *une* demi-atmosphère au-dessus de la pression atmosphérique et au delà; qu'à la tension de une atmosphère elle agissait mieux encore, mais qu'à un quart d'atmosphère seulement elle produisait du charbon *verni*.

Combustible employé. — Le générateur ou chaudière à vapeur est chauffé avec de la houille. Le foyer qui chauffe le serpentin a été primitivement alimenté avec du bois, dont la flamme s'allongeait dans les replis du serpentin sans l'altérer; je n'ai pas jugé prudent d'employer la houille, qui est un peu sulfureuse. Dans les expériences ultérieures, j'ai remplacé très-avantageusement, et pour l'économie et pour la manœuvre, le bois à brûler par le coke, et, jusqu'à présent, le serpentin en fer a parfaitement résisté à la chaleur produite par ce dernier combustible.

Conduite ou manœuvre de l'appareil. — Après avoir décrit les diverses parties de l'appareil et leur emploi, je vais en exposer la marche ou la manœuvre.

La quantité de bois introduite dans l'enveloppe, ou la charge, se compose de 25 à 30 kilogrammes de bourdaine. Dès le matin, l'ouvrier allume le foyer du générateur ou chaudière à vapeur, et fait monter le manomètre à une atmosphère; la vapeur étant prête, il allume le feu du foyer qui chauffe le serpentin, et au bout d'un quart d'heure il ouvre les deux portes de l'appareil, introduit l'enveloppe chargée de bois, applique le disque obturateur préalable-

ment enduit d'une légère couche d'argile sur son bord circulaire, presse fortement la vis, et ferme les deux portes. Après dix minutes, temps nécessaire pour dessécher un peu l'argile et lui donner de la consistance, il ouvre le robinet d'entrée de la vapeur d'eau, qui s'élance dans l'appareil. Il maintient le feu du foyer A de manière à le rendre constant, et à lui conserver l'intensité que lui a enseignée l'expérience; il regarde et surveille le feu par la petite croisée vitrée *a*, et voit la flamme s'épanouir sur le serpentin : cette vue le guide assez sûrement pour gouverner le feu. Après quelque temps, le thermomètre métallique accuse la fusion de l'étain, et aussi la vapeur d'eau indique par son odeur et sa couleur qu'elle est accompagnée des premiers produits de la distillation, et que la carbonisation commence. La fumée ou la vapeur s'épaissit, et prend successivement des aspects variés qui, d'après une longue expérience, sont des signes certains de l'état de la carbonisation. Je dis *certains,* car avec ce simple indice, et conduites par ce seul guide, les opérations ont conservé une homogénéité de marche constatée par l'uniformité des résultats. Après une durée de deux heures environ, depuis le moment où la distillation s'est manifestée, la fumée indique par sa nature que l'opération est terminée. Il est très-important d'enlever immédiatement de l'appareil le charbon produit, et se garder de l'y laisser séjourner, parce que, dans ce dernier cas, la carbonisation continue, même sans courant de vapeur, par l'action seule de la chaleur concentrée dans l'appareil, et dépasse très-rapidement la limite au delà de laquelle le charbon *roux* se transforme en charbon *noir*. Cette dernière transition est si rapide, ce *départ* pour ainsi dire entre les deux charbons est si prompt, que j'estime que, par l'action de la chaleur prolongée pendant 3 ou 4 minutes au delà du terme nécessaire, le plus beau charbon *roux* est changé en charbon *noir*. Il importe donc d'enlever le charbon aussitôt qu'il est jugé *fait*.

L'ouvrier procède alors au déchargement ou défourne-

ment ; à cet effet, deux autres ouvriers saisissent l'étouffoir, grand cylindre en tôle de $0^{m},55$ de diamètre et $1^{m},20$ de hauteur, et se tiennent prêts à recevoir le charbon. L'ouvrier chef arrête la vapeur, ouvre les portes de fonte, tourne la vis de pression, engage dans des étuis en bois, qu'il tient dans chaque main, les poignées de la barre transversale J qui maintient le disque, la dégage et la plonge dans une cuve voisine pleine d'eau; il saisit avec les mêmes étuis ou manchons les brides ou poignées du disque obturateur, lui imprime un léger mouvement circulaire qui le dégage en détachant l'argile, l'enlève et le plonge dans la même cuve d'eau. Pendant ce temps, les ouvriers chargés de l'étouffoir le présentent aussitôt horizontalement devant la bouche du cylindre extérieur H, et le maintiennent ainsi de manière à fermer l'orifice. L'ouvrier chef introduit dans le tube L postérieur une longue tige ou baguette de fer, et pousse l'enveloppe qui cède, glisse et va tomber dans l'étouffoir; les ouvriers relèvent vivement celui-ci, le posent à terre, placent promptement le couvercle, et garnissent d'eau l'espèce de fermeture hydraulique dont l'étouffoir est muni. L'opération est alors terminée, et on procède sans retard à la deuxième opération.

A cet effet, l'ouvrier chef place immédiatement dans le cylindre une nouvelle charge de 25 kilogrammes de bois préparée à l'avance, garnit d'argile le disque obturateur, le met en place en le fixant avec la vis, ferme les deux portes, et lâche la vapeur, après quelques minutes seulement. Cette double opération, déchargement et chargement, ne dure guère plus de cinq minutes. Pendant ce temps, le foyer est toujours alimenté, et le serpentin est toujours entretenu à la même chaleur.

Quant à cette seconde opération, les circonstances sont plus favorables, parce que le massif de maçonnerie a acquis une température assez élevée. Aussi, dans le thermomètre métallique, l'étain ne cesse pas d'être liquide. Le bois s'é-

chauffe rapidement, et la carbonisation commence non plus au bout d'une heure, comme premièrement, mais après un quart d'heure à peine, et l'opération entière ne dure que deux heures environ, au lieu de trois heures, temps reconnu nécessaire pour la première cuite. Les opérations suivantes durent moins encore, et la sixième, qui est ordinairement la dernière de la journée, ne dure guère plus d'une heure et demie.

Compte rendu des expériences faites dans le grand appareil de carbonisation par la vapeur d'eau. — J'ai déjà dit qu'il existait deux qualités de charbon recherchées avec soin par le poudrier, le charbon très-*roux* et le charbon *noir* ou moins roux; l'un et l'autre correspondent à une carbonisation faite à une température déterminée: le premier convient uniquement et essentiellement aux poudres de chasses supérieures, et l'autre est réservé pour les poudres de guerre et de mine. Autant il est facile de faire du charbon *noir*, autant il est difficile d'obtenir du charbon très-*roux*, en raison des exigences de chaleur qui n'existent pas dans le premier cas. J'ai donc, presque exclusivement, cherché les conditions nécessaires et suffisantes pour obtenir le charbon très-*roux*, abordant ainsi le problème dans les termes les plus difficiles.

J'extrais de mon quatrième Mémoire à M. le directeur du service des Poudres, le tableau ci-après des expériences faites en 1847, et qui représentent bien en dernier lieu la marche ordinaire et normale de l'appareil. Ces essais ont été faits en chauffant le serpentin avec du bois; mais je rappelle que depuis le mois de février 1848, on a remplacé le bois à brûler par le coke, à raison de 5 à 6 kilogrammes de ce dernier par opération.

J'ajoute à ce tableau les expériences faites en juillet 1848, au moment où j'écris ces lignes, et qui montrent combien la pratique a rendu à la fois les résultats plus constants et plus satisfaisants.

Tableau *A*.

INDICATIONS du manomètre en atmosphères.	DURÉE de chaque opération.	QUANTITÉS DE houille consommée à la chaudière à vapeur.	QUANTITÉS DE bois à brûler consommé par opération.	QUANTITÉS DE bois de bourdaine mis en carbonisation.	QUANTITÉS DE charbon obtenu roux.	QUANTITÉS DE charbon obtenu noir.	QUANTITÉS DE charbon obtenu brûlot.	QUANTITÉ de charbon roux obtenu pour 100 de bois.	OBSERVATIONS.
	h m		k	k	k		k		
2	3.10	k 120	17	25	8,300	"	1,445	33,20	La chaudière à vapeur a été chauffée sans interruption pendant treize heures, depuis 6 heures du matin jusqu'à 7 heures du soir, et la consommation de la houille indiquée au tableau est celle qui a eu lieu pendant ce laps de temps.
Id.	2. 0		20	25	8,300	"	1,800	33,20	
Id.	2. 0		25	25	8,748	"	"	34,99	
Id.	2. 0		25	25	9,175	"	"	36,70	
Id.	3. 0	120	40	25	9,380	"	"	37,52	
Id.	2.10		20	25	9,360	"	0,010	37,44	
Id.	2.20		22	25	9,350	"	"	37,40	
Id.	2.10		20	25	9,290	"	0,010	37,16	
Id.	2.45	122	30	25	9,160	"	0,020	36,64	
Id.	2.10		15	25	8,300	"	0,445	33,20	
Id.	2. 0		21	25	8,975	"	"	35,90	
Id.	2. 0		15	25	8,350	"	0,200	33,40	
Id.	3. 0		15	25	8,200	"	0,690	32,80	
Id.	2. 0	116	15	25	8,300	"	0,145	33,20	
Id.	2. 0		15	25	8,525	"	0,950	34,10	
Id.	3. 0		15	25	9,120	"	"	36,48	
Id.	2.15		20	25	8,400	"	"	33,00	
Id.	2.40	118	25	25	8,450	"	2,015	33,80	
Id.	2. 0		20	25	9,355	"	"	37,42	
Id.	1 30		15	25	8,650	"	2,280	34,60	
Id.	2. 0		20	25	8,650	"	"	34,60	

[Suite.] Tableau *A*.

INDICATIONS du manomètre en atmosphères.	DURÉE de chaque opération.	QUANTITÉS DE houille consommée à la chaudière à vapeur.	QUANTITÉS DE bois à brûler consommé par opération.	QUANTITÉS DE bois de bourdaine mis en carbonisation.	QUANTITÉS DE charbon obtenu roux.	QUANTITÉS DE charbon obtenu noir.	QUANTITÉS DE charbon obtenu brûlot.	QUANTITÉ de charbon roux obtenu pour 100 de bois.	OBSERVATIONS.
	h m	k	k	k	k		k		
2	2.45		35	25	8,845	"	"	35,38	
Id.	2.15	125	18	25	8,300	"	0,580	33,20	
Id.	2.05		18	25	8,500	"	1,838	34,00	
Id.	2.15		16	25	8,480	"	2,200	33,92	
Id.	2.20		39	25	8,585	"	"	34,34	
Id.	2. 0	114	15	25	9,800	"	0,300	39,20	
Id.	2.35		18	25	8,300	"	1,135	33,20	
Id.	2.30		30	25	8,630	"	"	34,52	
Id.	2. 0	115	18	25	8,795	"	0,600	35,18	
Id.	2. 0		20	25	8,458	"	"	33,83	
1	2.10		35	25	7,450	"	"	29,80	
Id.	1.20		15	25	9,505	"	"	38,02	
Id.	1.55	122	19	25	7,730	"	"	30,92	
Id.	2. 0		19	25	7,450	"	"	29,80	
Id.	2. 0		18	25	8,245	"	"	32,98	
Id.	2. 0		30	25	8,880	"	"	35,52	
Id.	1.30	116	23	25	7,490	"	"	29,96	
Id.	1.55		15	25	8,935	"	"	35,74	
Id	2. 0		21	25	8,525	"	"	34,10	

[Suite.] Tableau *A*. — *Expériences faites en juillet* 1848.

INDICATIONS du manomètre en atmosphères.	DURÉE de chaque opération.	QUANTITÉS DE houille consommée à la chaudière à vapeur.	QUANTITÉS DE bois à brûler consommé par opération.	QUANTITÉS DE bois de bourdaine mis en carbonisation.	QUANTITÉS DE charbon obtenu roux.	QUANTITÉS DE charbon obtenu noir.	QUANTITÉS DE charbon obtenu brûlot.	QUANTITÉ de charbon roux obtenu pour 100 de bois.	OBSERVATIONS.
	h. m		k	k	k		k		
1	2.45		25	25	9,220	"	"	36,88	
Id.	2. 0		13	30	11,200	"	"	37,33	
Id.	2. 0	118 k	11	25	10,050	"	"	40,20	
Id.	2.45		12	30	10,450	"	"	34,83	
Id.	2. 0		12	30	10,500	"	"	35,00	
Id.	3. 0		26	25	8,950	"	"	35,80	
Id.	2. 0		12	25	8,900	"	"	35,60	
Id.	2.30	115	11	25	9,350	"	"	37,40	
Id.	2. 0		9	25	9,250	"	"	37,00	
Id.	2.15		13	30	11,150	"	"	37,16	
$\frac{1}{2}$	3.15		30	25	9,100	"	"	36,40	
Id.	2.10		11	30	10,500	"	0,150	35,00	
Id.	2.15	85	13	30	10,650	"	"	35,50	
Id.	2. 0		12	30	11,350	"	0,700	37,83	
Id.	2. 0		15	30	10,150	"	0,750	33,83	
Id.	3. 0		26	30	11,100	"	"	37,00	
Id.	2. 0	82	9	30	11,150	"	0,400	37,16	
Id.	2.15		12	30	11,050	"	"	36,83	
Id.	2.15		10	30	11,050	"	"	36,83	

Observations relatives aux expériences précédentes. — Le charbon roux est de belle qualité, et ses propriétés sont éminemment convenables à la fabrication des poudres de chasse supérieures. Cent kilogrammes de bois de bourdaine, contenant 10 à 12 pour 100 d'humidité, ont donné en moyenne, d'après les expériences de juillet 1848 :

Charbon roux........	36,50
Charbon noir........	0,00
Brûlot.............	1,66

Le rendement s'est élevé jusqu'à 40,20 pour 100 du bois mis à carboniser. Lorsque mon but unique était d'obtenir seulement du charbon roux et le plus roux possible, j'ai toujours évité de faire du charbon noir, produit d'une température trop élevée ou trop prolongée, et j'ai préféré conserver une petite quantité de *brûlots,* qu'on remarque souvent en effet; mais, dans ce cas, ces brûlots sont fabriqués à dessein, pour assurer la haute qualité du charbon roux, qui se produit avec eux. Au reste, ces brûlots, carbonisés ultérieurement, font d'excellent charbon.

Le bois qui a séjourné pendant toute la nuit dans l'appareil encore chaud par les opérations de la veille, y éprouve une forte dessiccation, qui favorise ultérieurement sa carbonisation; ce bois, ainsi desséché, se carbonise le lendemain avec une extrême facilité, en beaucoup moins de temps, et, par conséquent, avec grande économie de combustible. Je constate donc les effets d'une dessiccation préalable du bois, par un long séjour dans l'appareil chauffé.

Données pratiques. — Dans l'appareil établi à Esquerdes, la charge de bois à carboniser est de 25 à 30 kilogrammes. L'opération dure une heure et demie à deux heures. On fait dans un jour six cuites, rapportant ensemble au moins 50 kilogrammes de bon charbon. La quantité de vapeur nécessaire par heure est de 20 kilogrammes à la tension de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère, de 25 kilogrammes à celle

de $\frac{1}{2}$ atmosphère, et de 45 kilogrammes à celle de 1 atmosphère. La consommation de la houille, pendant la journée, varie entre 80 et 120 kilogrammes, suivant la tension de la vapeur. Le chauffage du serpentin exige, par opération, 15 à 20 kilogrammes de bois à brûler ou 5 à 6 kilogrammes de coke; c'est 150 à 200 kilogrammes de bois ou 60 à 80 kilogrammes de coke (en raison de la première cuite) pour 100 kilogrammes de charbon produit. Les données précédentes, fournies par le grand appareil, varieraient, en présentant une réduction notable, dans un appareil analogue, mais modifié comme je l'exposerai ci-après.

Comparaison de l'ancien et du nouveau procédé de carbonisation du bois. — Il est intéressant de comparer les deux procédés de carbonisation, l'ancien qui s'exerce par la distillation du bois dans les cylindres clos et chauffés à feu nu, et le nouveau qui se produit par l'action de la vapeur, tant sous le rapport du rendement que sous celui du prix de revient.

Relativement au rendement. — Je choisis le travail des cylindres de distillation pendant les quatre dernières années dans la poudrerie d'Esquerdes.

Tableau *B*.

ANNÉES.	BOIS de chauffage employé à chauffer les cylindres	BOIS de bourdaine distillé.	CHARBON OBTENU					
			roux.		noir.		Total.	
			Quantités	Pour 100.	Quantités	Pour 100.	Quantités	Pour 100.
1843..	6617 k	10141 k	1297 k	12,79	2041 k	20,12	3338 k	32,91
1844..	4850	6297	1032	16,39	938	14,89	1970	31,28
1845..	2433	3213	497	15,47	512	16,00	1009	31,47
1846..	3300	3520	425	12,07	713	20,25	1138	32,32
	17200	23171	3251	14,08	4204	17,81	7455	31,99

Il résulte que 100 kilogrammes de bois de bourdaine, contenant 10 à 12 pour 100 d'humidité, ont donné en moyenne :

Charbon roux............	14,18
Charbon noir............	17,81
Total du charbon....	31,99

Or on voit, dans le tableau A des expériences précitées, que 100 kilogrammes du même bois carbonisé par la vapeur ont donné en moyenne :

Charbon roux............	36,50
Charbon noir............	0,00
Total du charbon....	36,50

Le nouveau procédé présente ici une supériorité évidente, puisqu'il produit plus du double du charbon roux. Je ne parlerai pas ici du rendement maximum qui s'est élevé, dans le nouveau procédé à vapeur, jusqu'à 40,20 pour 100 de charbon roux, et que n'a jamais atteint l'ancien procédé ; je pense qu'avec un bon thermomètre à air, ce rendement exceptionnel deviendrait à très-peu près le rendement ordinaire.

Relativement au prix de revient. — L'évaluation comparative du prix de revient ne peut être que légère, puisqu'elle repose sur les produits d'un appareil d'essai, qui ne réunit pas les meilleures conditions d'établissement ; néanmoins je vais essayer de la présenter.

J'admettrai d'abord que, dans les deux procédés, la main-d'œuvre inhérente à la carbonisation proprement dite est la même. En effet, dans l'un et l'autre cas, deux hommes suffisent, l'un pour préparer les bois, et l'autre pour effectuer la carbonisation ; le prix du chauffage semble être l'élément différentiel, et mon évaluation le comprendra seul.

Il résulte du tableau précédent B que, dans l'ancien procédé, 100 kilogrammes de charbons mêlés, roux et noir, ont ensemble exigé pour leur fabrication 231 kilogrammes

de bois de chauffage, qui, au prix de 15 francs les 400 kilogrammes équivalents du stère, représentent une somme de 8f 66c. Mais si nous remarquons que le charbon roux ne représente pas la moitié du charbon produit, nous lui ferions encore un avantage en lui attribuant le double de cette dépense. Ainsi nous admettrions que 100 kilogrammes de charbon roux ont coûté 17f 30c de bois de chauffage; mais, d'un autre côté, le charbon noir produit a également exigé du combustible, de manière que nous ne nous éloignerons pas de la vérité en évaluant à 15 francs le prix de revient en combustible des 100 kilogrammes de charbon roux produits par l'ancien procédé.

Quant au nouveau procédé, j'établirai le prix de revient:

1°. En supposant que le serpentin est chauffé avec du bois;

2°. En admettant qu'il est chauffé avec du coke.

Chauffage au bois. — Cent kilogrammes de charbon roux exigent, d'une part, 160 kilogrammes de houille pour produire la quantité nécessaire de vapeur, et 150 à 200 kilogrammes de bois à brûler; en tout 12 francs, en adoptant les prix de la localité, savoir 4 francs les 100 kilogrammes de houille, et 15 francs le stère de bois pesant 400 kilogrammes.

Chauffage au coke. — Cent kilogrammes de charbon roux exigent 160 kilogrammes de houille, plus 80 kilogrammes de coke, à raison de 1f 25c les 40 kilogrammes, poids de l'hectolitre, c'est-à-dire 8f 90c en somme totale.

Tableau *C.* — *Prix du combustible relatif à* 100 *kil. de charbon.*

NATURE DU PROCÉDÉ.	HOUILLE.	BOIS à brûler.	COKE.	PRIX de revient en combustible.
	k	k	k	f c
Ancien	"	"	"	15. 0
Nouveau (au bois)........	160	150	"	12. 0
Nouveau (au coke)........	160	"	80	8.90

L'avantage reste au procédé de fabrication par la vapeur, et serait plus évident et plus considérable sans doute dans un appareil perfectionné.

Modifications de l'appareil et bases d'un nouveau projet. — L'appareil établi à Esquerdes fonctionne depuis plus d'un an et a déjà produit près de 2500 kilogrammes de charbon de bonne qualité; il suffit bien au delà pour alimenter les deux moulins à meules de la poudrerie d'Esquerdes, et pourrait servir une fabrication de 400 kilogrammes de poudre par jour. Il est encore en très-bon état, fonctionne bien et pourra fonctionner longtemps encore. Mais l'expérience m'a indiqué des modifications utiles, que je crois devoir indiquer sommairement.

Il serait bon d'essayer si un serpentin composé d'une série de tuyaux en fonte raccordés, placé horizontalement dans une sorte de four à réverbère, à l'instar de celui en usage dans les ateliers de révivification du noir animal, pourrait faire un bon usage. Dans la révivification, la tension de la vapeur n'est guère que de $\frac{1}{4}$ d'atmosphère, tandis que, d'après mes expériences, elle doit être pour la carbonisation, de $\frac{1}{2}$ atmosphère au moins. Je crois aussi qu'un serpentin en cuivre rouge épais, d'une construction facile, contourné en spirale, résisterait parfaitement bien.

Quant à l'appareil proprement dit, il sera double, c'est-à-dire composé de deux systèmes de doubles cylindres A et B semblables à celui qui a servi d'essai. Au milieu se trouverait un serpentin D, et au-dessus serait placé un cylindre simple C, destiné à recevoir le bois à carboniser ultérieurement. L'ensemble serait logé sous une voûte faisant partie d'un grand massif de maçonnerie. Les *fig.* 3 et 4 en montrent les dispositions : A et B sont deux cylindres semblables entre eux; ils ont la même longueur que celui d'essai, mais le vide annulaire réservé dans le même couple, c'est-à-dire entre le cylindre intérieur et extérieur et dans lequel circule la vapeur, au lieu d'être de 10 centimètres,

ne serait plus que de 1 centimètre : la capacité du cylindre intérieur permettrait de carboniser une quantité double de bois. Le serpentin en fer ou en cuivre D serait beaucoup plus long ; il occuperait toute la longueur de l'appareil, de manière à présenter un développement double de celui d'essai. Il serait logé dans un cylindre en tôle, dont la double ouverture pratiquée dans la partie postérieure donnerait issue à la flamme tantôt sur A, tantôt sur B. Le foyer F serait moins grand et moins profond. Le cylindre en tôle C servirait d'étuve pour le bois à carboniser ; il ne serait chauffé que par la fumée du foyer F et ne recevrait pas de vapeur. Voici la marche de l'appareil : La fumée du foyer F s'engage dans le cylindre qui enveloppe le serpentin, se dévie à l'extrémité, soit à droite, soit à gauche, vers l'un des deux cylindres A et B qui est en cours de carbonisation, et se dégage supérieurement après avoir enveloppé et chauffé le cylindre C. Quant à la vapeur, à l'aide d'une bifurcation ménagée à l'extrémité postérieure du serpentin, elle est dirigée à volonté dans A ou B, et s'échappe comme dans l'appareil d'essai.

Les trois cylindres A, B et C sont toujours garnis chacun de leur charge de bois de bourdaine. Si nous supposons que A soit en cours de carbonisation, le bois de C se dessèche par la chaleur du foyer F, et celui contenu dans B se dessèche énergiquement par la chaleur acquise de l'appareil. A peine la carbonisation de A est-elle terminée, on dirige la vapeur dans B, et la carbonisation commence ; puis on met la charge de C dans A pour la cuite suivante, et on garnit de nouveau C d'une autre charge. Si nous supposons que chaque cuite dure deux heures, ou moins très-probablement, le bois en cours de carbonisation aura subi une dessiccation énergique pendant quatre heures, de deux dans C et deux dans A ou B. Cette combinaison apportera très-certainement une économie de temps et de combustible considérable.

Je considère comme une condition nécessaire à la qualité et à la quantité du charbon à obtenir, celle d'un travail continu et non intermittent. Aussi je croirais utile de faire marcher l'appareil pendant un temps assez long pour faire un approvisionnement d'un mois environ de charbon, lequel serait emmagasiné, au fur et à mesure de la fabrication, dans un récipient en maçonnerie (voyez *fig.* 4) : A capacité demi-cylindrique contenant le charbon et faisant partie d'un massif en maçonnerie B; ce cylindre est fermé à ses deux extrémités par un mur en maçonnerie dans lequel est pratiquée à chaque bout une petite porte en fer ou fonte D, par laquelle on extrait le charbon. C est l'orifice fermé par lequel on introduit le charbon. M est un petit massif en maçonnerie élevé au-dessus du sol, et destiné à assainir la capacité A. Je pense que dans ce récipient le charbon, maintenu bien sec et à l'abri du contact de l'air, conserverait longtemps toutes ses qualités.

Considérations sur le dosage des poudres. — En considérant la nature variée des charbons qu'on peut obtenir par l'action d'une chaleur variable, j'ai pensé combien était incertain le dosage réglementaire des poudres, et qu'il était permis d'attribuer au charbon la raison majeure des différences des portées de celles-ci. On prescrit, par exemple, que la poudre de chasse fine ou ordinaire doit contenir, pour 100 parties, 10 de soufre, 78 de salpêtre et 12 de charbon. Mais quel charbon ? Ce mot est trop vague et comprend des substances bien différentes; car le charbon noir provenant des chaudières, le charbon noir provenant de la distillation ordinaire, le charbon roux à raison de 30 parties pour 100 kilogrammes de bois, le charbon très-roux à raison de 40 parties pour 100 kilogrammes de bois, sont des corps essentiellement différents et qui méritent à peine le même nom. Il existe des titres dans la qualité des charbons; ceux-ci au titre de 15, 20, 25, 30, 35 et 40, c'est-à-dire ceux dont on a retiré depuis 15 jusqu'à 40 parties

de 100 parties de bois, ne peuvent être considérés comme substances semblables, et, à poids égal, composer invariablement le dosage de la poudre. Comment s'étonner que la poudre de chasse faite à la poudrerie du Ripault, par exemple, avec du charbon à 20 pour 100 au plus, et provenant des chaudières, n'offre pas les mêmes qualités que la même poudre faite à Esquerdes avec du charbon au titre de 30 ou 40 pour 100? Il est probable que, sous le même poids, l'un des deux charbons offre plus de principes carbonés et hydrogénés, et que réellement dans ces deux établissements le dosage n'est pas le même. Ce sont là des considérations qui m'ont préoccupé, et que je ne présente ici que comme l'origine d'un travail que je vais entreprendre sur la véritable composition des divers charbons employés dans la fabrication des poudres : l'analyse élémentaire de ces corps, que j'opérerai par les moyens si précis qu'emploie la chimie pour celle des matières organiques, signalera peut-être des différences qu'on n'a pas encore soupçonnées et qui peuvent offrir de l'intérêt dans les recherches sur l'amélioration des poudres.

Ces considérations empruntent plus de valeur encore à l'expérience suivante : J'ai fait rougir pendant deux heures, dans un creuset de platine, deux fragments de charbon de bourdaine pesant un gramme chacun, l'un *roux* provenant de distillation par la vapeur, et l'autre *noir* provenant de carbonisation à l'air dans des chaudières, et destiné à la poudre de guerre. Par précaution, le creuset de platine était enfermé dans un creuset de terre et entouré extérieurement de menus fragments de charbon, afin que l'air extérieur, s'il s'introduisait dans cet appareil, n'oxydât que le charbon extérieur et non les deux fragments mis en expérience. Préalablement les deux échantillons de charbon avaient été parfaitement séchés ensemble et introduits encore très-chauds dans le creuset de platine. Or, par cette calcination prolongée, les charbons ont perdu des quantités fort différentes de matières volatiles.

NATURE DU CHARBON.	POIDS avant la calcination.	POIDS après la calcination.	PERTE ou matières volatiles.	TOTAL ÉGAL
	centig	c	c	
Noir..........	100	78,9	21,1	100
Roux.........	100	57,7	42,3	100

Ainsi, sous le même poids le charbon roux contient deux fois plus de matières volatiles et un tiers de moins de charbon réel que le charbon noir. On ne peut douter dès lors que les charbons roux et noir sont des substances essentiellement différentes: leur emploi, sous le même poids, dans le dosage des poudres doit déterminer des anomalies considérables; car si le dosage de la poudre de chasse avec charbon noir est 78 salpêtre, 10 soufre et 12 charbon, il devient réellement avec le charbon roux 78 salpêtre, 10 soufre et 8,77 charbon. Il ne faudrait pas croire cependant que les matières volatiles expulsées par la calcination sont uniquement composées d'hydrogène et oxygène, car très-probablement ces deux derniers gaz, en s'échappant, ont entraîné avec eux, et par combinaison, une certaine quantité de charbon. Cette observation montre tout l'intérêt qu'offrira l'analyse élémentaire et complète des charbons employés dans la fabrication des poudres, et à l'aide de laquelle on connaîtra d'une manière rigoureuse tous leurs principes constituants. Je m'occupe de ce dernier travail, qui comprendra de plus l'analyse des produits liquides et gazeux obtenus pendant la carbonisation du bois par la vapeur chauffée à des températures déterminées.

Épreuve des poudres fabriquées avec le charbon-vapeur. — Je ne saurais mieux terminer ce Mémoire qu'en donnant ci-après le tableau des épreuves aux pendules balistiques et à l'éprouvette à ressort des poudres de chasse fine, superfine et extrafine récemment fabriquées à la poudrerie d'Esquerdes avec le *charbon-vapeur*. Ces poudres sont le produit d'une fabrication courante, commencée sous les pilons et terminée sous les meules.

Tableau de l'épreuve des poudres.

DÉSIGNATION des poudres.	DATE de la fabrication.	QUANTITÉ éprouvée.	DENSITÉ au gravimètre.	SÉRIE des coups d'épreuve	ÉPREUVE à l'éprouvette à ressort. Poudre éprouvée.	Poudre type.	ÉPREUVE aux pendules. Charge de 5 grammes. Vitesse de la balle.
		k	k		o	o	m
Chasse fine......	Avril 1848.	1,750	0,860	1	18,00	14,00	373,81
				2	18,00	14,25	363,78
				3	18,25	14,00	352,94
				4	18,25	14,00	357,49
				5	17,50	14,50	341,56
				6	"	"	370,79
				7	"	"	357,32
				8	"	"	343,66
				9	"	"	357,32
				10	"	"	543,62
	Moyennes				18,00	14,15	356,23
Chasse superfine.	Mars 1848.	650	0,860	1	19,75	16,25	372,69
				2	20,00	17,00	345,42
				3	20,00	17,75	359,59
				4	20,00	17,00	355,04
				5	19,25	17,25	352,76
				6	"	"	363,06
				7	"	"	352,24
				8	"	"	358,88
				9	"	"	358,70
				10	"	"	356,78
	Moyennes				19,80	17,05	357,72
Chasse extrafine.. (anciennement royale)	Mai 1848.	1,050	0,862	1	21,75	17,50	370,42
				2	21,25	17,50	380,45
				3	21,50	17,00	386,52
				4	21,00	17,00	394,12
				5	21,25	17,50	383,86
				6	"	"	379,32
				7	"	"	385,94
				8	"	"	388,21
				9	"	"	367,96
				10	"	"	383,86
	Moyennes				21,35	17,30	382,07

Observation. — D'après les règlements, les poudres de chasse doivent, pour satisfaire aux conditions de réception, imprimer à la balle les vitesses initiales suivantes :

Chasse fine.............. 330 mètres.
Chasse superfine.......... 350
Chasse extrafine.......... 375

Le règlement prescrit aussi que les poudres de chasse doivent donner à l'éprouvette à ressort un nombre de degrés qui ne doit pas être inférieur de plus d'un degré et demi à celui fourni par la poudre type ; cette dernière poudre, choisie parmi les meilleures, est envoyée comme ÉTALON dans les diverses poudreries par la direction centrale de Paris.

Diverses applications industrielles. — Je terminerai ce Mémoire en indiquant un certain nombre d'opérations industrielles auxquelles on pourrait appliquer la vapeur d'eau chauffée, et que j'ai essayées moi-même avec succès.

Extraction de l'acide acétique ou vinaigre de bois. — J'ai condensé avec la plus grande facilité la vapeur d'eau qui s'échappait de l'appareil pendant le courant de la carbonisation; cette condensation a entraîné celle de toutes les substances produites par la distillation du bois, telles que acide acétique, huiles volatiles, matières alcooliques, substances goudronneuses, corps empyreumatiques; rien n'a échappé à cette condensation, et l'eau condensée entraînait avec elle tous les produits vaporisés. En fractionnant les produits de la distillation, il serait possible de les isoler et de les extraire avec une grande pureté : c'est ainsi que l'acide acétique pourra être obtenu en entier, et sans doute débarrassé des huiles ou éthers empyreumatiques qui l'accompagnent dans la distillation ordinaire du bois. L'étude que je vais faire de ces eaux condensées offrira à la fois un double intérêt scientifique et industriel; car je présume que les produits de la distillation varieront avec le degré de chaleur employée dans la carbonisation, et qu'on pourra augmenter à volonté la formation ou le rendement de telle substance utile, en maintenant la carbonisation dans des limites de température déterminées.

Extraction de l'alcool de bois. — Cette substance, dont la préparation jusqu'à présent est difficile et coûteuse, pourrait sans doute être obtenue avec succès, en recherchant les conditions de température qui la produisent avec le plus d'abondance.

Cuisson du pain. — Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences, en 1846, j'ai fait connaître que l'emploi de la vapeur d'eau, chauffée à 250 degrés environ, offrait un excellent moyen de cuire le pain, et que l'appareil de carbonisation était un véritable

four continu, et résolvait ainsi le problème longtemps et vainement cherché de la cuisson non intermittente. On a construit, à la vérité, des fours dans lesquels la vapeur à 1 ou 2 atmosphères et non chauffée, circulant dans la double enveloppe du four, en élève la température au degré convenable; mais cette élévation de température ne s'obtient que par une tension gênante de la vapeur, et, de plus, la capacité du four est nécessairement bornée, tandis que, par l'emploi de la vapeur surchauffée, et immergeant la pâte, le four est une chambre d'une capacité quelconque, dans laquelle on rangerait un grand nombre de pains, qui seraient cuits dans l'espace d'une heure par le courant de vapeur qui traverserait le four. Mes essais ont constaté que la pâte immergée pendant une demi-heure dans un courant de vapeur chauffée à 250 degrés acquiert une cuisson parfaite, en présentant un aspect doré qui plaît à l'œil, et une saveur douce et particulière fort agréable au goût. J'ai cuit ainsi des pains de 2 kilogrammes l'un, et je ne doute pas que les pâtes élégantes et les pâtisseries fines et recherchées ne pussent se cuire ainsi avec grand avantage. Il serait à désirer que M. le ministre de la Guerre voulût bien faire essayer ce nouveau procédé, qui réunit les avantages de propreté, d'économie, de promptitude et de parfaite cuisson.

Cuisson du biscuit de mer. — L'idée de vapeur d'eau entraîne celle d'humidité, et l'on a peine à comprendre la vapeur surchauffée dans les agents desséchants : rien n'est plus vrai cependant, et le raisonnement l'indique, puisque la carbonisation du bois est l'excès de la dessiccation. La préparation du biscuit exige, d'une part, sa cuisson, et, d'autre part, sa dessiccation parfaite; c'est une opération double qu'on fait à deux reprises différentes par les procédés ordinaires, la première dans un four, et la seconde dans une étuve pendant deux jours, ce qui, dans l'appareil de carbonisation, se fait à la fois et simultanément dans

l'espace d'une demi-heure. J'ai préparé d'excellent biscuit en exposant la pâte, pendant une demi-heure dans mon appareil, à un courant de vapeur chauffé à 200 degrés centigrades. J'ai adressé, à ce sujet, des échantillons et un Rapport à M. le ministre de la Marine, qui m'a fait savoir qu'il allait faire examiner ce nouveau procédé.

En effet, depuis la rédaction de ce Mémoire, un ingénieur de la Marine, envoyé par M. le ministre, est venu récemment à Esquerdes pour constater officiellement les résultats que j'avais annoncés, et des expériences ont été faites avec succès, en sa présence, tant pour la cuisson du pain que pour celle du biscuit de mer.

Cuisson et dessiccation des viandes. — Cette opération, très-facile dans mon appareil, peut être utile aux armées de terre et de mer, et il serait à désirer que des essais fussent faits officiellement.

Dessiccation du bois. — La dessiccation du bois ne s'opère que par une très-longue et très-coûteuse exposition à l'air. J'ai ouï dire que les bois à fusil n'étaient employés qu'après un séjour de quatre ans dans les magasins, l'État payant pendant ce temps l'intérêt du capital représentant la valeur du bois. Or, dans mon appareil, en deux heures j'obtiens la dessiccation énergique, poussée jusqu'à la limite voulue, des bois de tout âge et de toute qualité. C'est là une question qui me semble importante, qui intéresse aussi bien M. le ministre de la Marine que M. le ministre de la Guerre. J'ai fait à ce sujet des expériences fort curieuses que je ferai connaître prochainement, et qui démontreront toute l'utilité et l'opportunité d'expériences officielles.

Autres applications. — La distillation des substances solides ou liquides, insolubles dans l'eau ou vaporisables, telles que huiles, essences, phosphore, iode, deutochlorure de mercure, etc., etc., s'obtiendrait avec la plus grande facilité, et je me contente de les indiquer. On

sait l'application que MM. Thomas et Laurens ont faite de ce procédé à la révivification du noir animal.

En résumé, les applications de la vapeur comme véhicule de chaleur variable entre de grandes limites, 150 et 500 degrés, sont aussi nombreuses qu'intéressantes. Je regrette que la spécialité de mes occupations ne me permette pas de semblables recherches, réservant uniquement mes études aux arts ou procédés qui peuvent intéresser la chose publique; mais je me plais à indiquer cette voie nouvelle aux explorateurs des choses utiles.

Résumé.

Les faits contenus dans ce Mémoire peuvent se résumer ainsi :

1°. Les charbons de bois sont de nature essentiellement variable, en raison de la chaleur qui a engendré la carbonisation.

2°. Le charbon *roux*, celui qui tient le milieu entre le bois et le charbon, celui qui convient le mieux à la fabrication des poudres de chasse supérieures, est le produit d'une carbonisation opérée à 300 degrés centigrades: au delà de cette limite, il se produit du charbon *noir*; en deçà, le bois ne se carbonise pas suffisamment pour perdre sa ténacité et se laisser broyer.

3°. Le bois immergé dans la vapeur d'eau surchauffée se carbonise facilement, et la facilité avec laquelle on peut régler la température de la vapeur d'eau permet de produire du charbon de nature constante et déterminée, en maintenant la carbonisation dans les limites de température convenables au but proposé.

4°. Par l'emploi de la vapeur d'eau on obtient du charbon *roux* d'une qualité supérieure, et dont le rendement peut s'élever au double et même au triple de celui que donne le procédé ordinaire de distillation du bois dans des cylindres clos chauffés à feu nu. Cette dernière considération a

de l'importance dans une poudrerie où l'on distille annuellement 10000 kilogrammes de bois, dont on peut retirer par la vapeur 4000 kilogrammes de charbon *roux* au lieu de 3300 kilogrammes de charbon par l'ancien procédé, dont 2000 kilogrammes de charbon *noir* et 1300 kilogrammes de charbon *roux* seulement.

5°. L'appareil que j'ai établi à Esquerdes, qui a produit déjà près de 2500 kilogrammes de charbon, et qui maintenant alimente à lui seul la fabrication des poudres de chasse, semble réunir, tant dans sa disposition que dans sa manœuvre, les conditions principales et nécessaires au meilleur succès de ce nouveau mode de carbonisation.

Un grand appareil construit sur les données précédentes, avec les modifications que j'ai indiquées, sera très-avantageusement établi dans les poudreries; et prochainement l'établissement de Saint-Chamas, près de Marseille, va être doté d'un atelier de ce genre. Le charbon *roux,* jadis réservé pour les poudres supérieures en raison des difficultés de sa préparation, pourra être employé à la fabrication de toutes les poudres de chasse, par suite de l'abondance et de la facilité de préparation de ce produit par l'emploi de la vapeur.

6°. Le présent travail, en faisant pressentir la grande différence des charbons dans leur composition élémentaire, fait ressortir l'importance de l'analyse exacte des charbons obtenus à des températures qui varieront de 250 à 400 degrés et au delà : peut-être de ce nouveau travail analytique, auquel je vais me livrer, résultera-t-il une vérité méconnue jusqu'à ce jour, c'est-à-dire que le dosage des poudres est, à la vérité, *numériquement* le même dans toutes les poudreries, mais non point en *réalité,* parce que dans chaque établissement le charbon peut, suivant son mode de préparation, contenir des quantités fort différentes d'éléments carbonés.

7°. Les applications industrielles du mode de chauffage

par la vapeur d'eau chauffée sont aussi nombreuses qu'intéressantes ; et je signale, dès aujourd'hui entre autres, l'extraction du vinaigre de bois, la cuisson continue du pain, la préparation du biscuit de mer, la dessiccation des bois, la conservation des viandes, l'extraction des corps volatils insolubles dans l'eau, et tous les autres procédés industriels dans lesquels la chaleur est appliquée dans des limites comprises entre 100 et 500 degrés centigrades.

EXPLICATION DE LA PLANCHE IV.

Petit appareil de carbonisation par la vapeur d'eau (fig. 5 et 6).

a, cylindre en cuivre percé de trous contenant le bois à carboniser.

b, ouverture du cylindre *a*, fermée par un disque à écrou, quand le bois est introduit.

c, cylindre en cuivre enveloppant le cylindre *a*; c'est dans le vide ou intervalle compris entre ces deux cylindres que circule la vapeur avant son entrée dans le cylindre *a*.

d, cylindre en cuivre enveloppant l'appareil précédent pour empêcher le refroidissement par le contact de l'air extérieur.

e, *e*, couvercles mobiles du cylindre *d*.

f, tube d'entrée de la vapeur sortant de la chaudière à vapeur X.

g, petit serpentin en cuivre chauffé par le foyer du fourneau *l*, et dans lequel circule et s'échauffe la vapeur.

h, petit réservoir contenant un thermomètre.

i, tube d'entrée de la vapeur dans le cylindre *a*.

j, tube de sortie de la vapeur qui a traversé le bois.

k, *k'*, tables servant de support.

l, fourneau à réverbère.

Grand appareil de carbonisation par la vapeur d'eau

(fig. 7, 8, 9 et 10).

Les mêmes lettres indiquent les mêmes objets dans les fig. 7, 8 et 9.

A, foyer et cendrier.

B, petite voûte en maçonnerie surmontant le foyer

a, petite fenêtre vitrée, au-dessus de la voûte B, servant à inspecter le développement de la flamme et le serpentin.

b, petit autel en maçonnerie servant à forcer la flamme à s'élever vers la partie supérieure du serpentin.

C, serpentin en fer forgé de 20 millimètres de diamètre intérieur et de 5 millimètres d'épaisseur formant une longueur développée de 20 mètres environ. Il se raccorde à l'une de ses extrémités, et près du robinet *c*, avec un tube en cuivre *d*, *d'*, *d''* qui communique avec la chaudière à vapeur D ; à son autre extrémité *e*, le serpentin est fixé au fond du cylindre H. Le serpentin est maintenu dans son logement cylindrique en maçonnerie au moyen de quatre petites barres de fer plat *f* scellées dans la maçonnerie.

E, cylindre creux en tôle légère, fermé à ses deux bouts, et maintenu dans l'axe du serpentin à l'aide de petites pattes en fer *g*. Il a pour but de s'opposer au passage direct de la flamme dans l'axe du serpentin, et à forcer celle-ci à s'épanouir de manière à lécher les spires du serpentin.

F, deux portes épaisses en fonte ayant pour but d'empêcher tout refroidissement extérieur.

G, cheminée donnant issue à la fumée du foyer A.

H, cylindre en tôle de 1 centimètre d'épaisseur : il repose sur la maçonnerie *h*, et est maintenu par les deux cloisons en tôle *i*; celles-ci s'engagent dans un petit retrait ou fente ménagée dans la maçonnerie, et ont pour but, comme nous le dirons, de former les canaux de circulation pour l'air chaud du foyer A. Le cylindre H est fermé à sa partie postérieure dans laquelle débouche le serpentin, et muni antérieurement d'un large collet circulaire en fonte *l*, sur lequel s'applique le disque obturateur I.

I, disque obturateur en fer forgé de 1 centimètre d'épaisseur.

J, barre horizontale en fer forgé; ses extrémités s'engagent dans le collet *l*; elle sert d'écrou et de point d'appui à la vis en fer *m* qui presse et fixe le disque I.

K, cylindre en tôle de 5 millimètres d'épaisseur, fermé à sa partie postérieure, et ouvert à son extrémité antérieure; il est supporté par huit pattes en fer *n*, et porte à sa partie postérieure quatre tiges en fer *o*, servant à fixer l'enfoncement du cylindre K dans le cylindre H, et portant une sorte de disque circulaire *p*.

L, tube en cuivre muni de robinets, fixé à la partie postérieure du cylindre K, et donnant issue à la vapeur d'eau qui entraîne avec elle tous les produits de la distillation du bois.

M, enveloppe en tôle percée contenant le bois à carboniser, et qu'on introduit dans le cylindre K.

N, massif en maçonnerie contenant l'appareil.

Marche de l'appareil. — La flamme du foyer A se dirige d'avant en arrière sur le serpentin, le chauffe, passe derrière le cylindre H, s'engage d'arrière en avant dans les deux vides ou carneaux *q*, *q''* de chaque côté du cylindre H, passe entre le disque I et la porte F, s'insinue d'avant en arrière dans le vide ou carneau supérieur *r*, et se perd dans la cheminée G. Cette disposition a pour but d'envelopper le cylindre H d'air chaud, de manière à empêcher tout refroidissement nuisible à l'action de la vapeur.

La vapeur d'eau qui se dégage de la chaudière D circule dans le serpentin *c*, pénètre par la partie postérieure dans le cylindre H, se brise et s'épanouit sur le disque ou bouclier *p*, glisse entre les deux cylindres H et K en les échauffant vivement, pénètre dans le cylindre K par sa partie antérieure, immerge le bois contenu dans celui-ci, le traverse en l'échauffant assez vivement pour déterminer la distillation, et s'échappe par le tube L en entraînant tous les produits de la carbonisation.

DE LA PRÉSENCE NORMALE DE PLUSIEURS MÉTAUX DANS LE SANG DE L'HOMME;

PAR M. E. MILLON.

Pour prévenir les doutes qu'un article récent de M. Melsens (*Annales de Chimie et de Physique* 3e série, t. XXIII, p. 358) parviendrait peut-être à faire pénétrer dans quelques esprits, j'indiquerai une manipulation très-simple à la faveur de laquelle on dose le cuivre et le plomb contenus dans le sang de l'homme.

On introduit 500 grammes environ de caillot sanguin dans une capsule de platine de capacité suffisante, que l'on chauffe aussitôt sur un feu de charbon très-ardent. Dès que les parties volati-

lisables se sont dissipées, et qu'on a un charbon noir dont la combustion reste insensible malgré le rouge vif de la capsule, on retire celle-ci du feu, on verse sur le charbon de l'eau distillée, on fait bouillir une minute environ, et l'on jette le tout sur un filtre de papier Berzelius. On perd la partie soluble des cendres, mais le filtre retient une matière noire dont on recommence aussitôt la calcination, en reportant filtre et matière dans la capsule de platine. Cette seconde opération suffit ordinairement pour donner un résidu salin non charbonneux; au besoin on passerait à une troisième calcination. On dissout ce résidu dans l'acide hydrochlorique, on évapore la liqueur acide à un feu doux, on reprend le résidu solide par de l'eau oxydulée à l'acide hydrochlorique, et dans cette dernière dissolution on dirige un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un flacon fermé : le cuivre et le plomb se déposent à l'état de sulfure.

C'est à cette méthode que j'ai donné la préférence pour doser spécialement le cuivre, le plomb et la silice. Quant au traitement du sang dilué par les flacons remplis de chlore, et dans lesquels on a soin de maintenir le chlore en excès, c'est lui qui m'a fait découvrir la présence permanente de ces trois principes dans le sang, et m'a permis, au début de ces recherches, d'en apprécier la forte proportion. Cette action du chlore, que j'ai tenu principalement à faire connaître dans ma Note, est d'une rapidité qui la rend précieuse pour l'analyse qualitative et quantitative des éléments minéraux contenus à forte dose dans le sang humain.

M. Melsens a semé son article de quelques aménités scientifiques du genre de celles-ci :

« Les exagérations auxquelles M. Millon se livre...; la légèreté » avec laquelle M. Millon traite les questions..., etc., etc. »

Ceux qui ont lu ma Note savent si elle était de nature à appeler ces agressions gratuites.

En présence de faits très-positifs que rien ne détruira, mais qui peuvent dépendre, après tout, de conditions éventuelles et plus circonscrites que je ne le pensais (1), une négation bien établie aurait suffi : elle conservait toute la valeur et toute la dignité scientifiques désirables.

---

(1) M. Melsens affirme que le sang normal ne contient ni plomb ni cuivre. D'autres chimistes ont avancé le contraire, et M. Millon, en particulier, a donné beaucoup de poids à cette opinion par ses expériences. S'il n'est pas douteux que le plomb et le cuivre que le sang contiendrait, puissent y être reconnus par les procédés que M. Millon indique, il reste toujours à savoir si ces métaux n'y auraient pas été introduits fortuitement, par les vases dans lesquels le sang avait été recueilli ou manipulé. C'est là ce que M. Melsens assure et ce que M. Millon paraît disposé à admettre maintenant. Espérons que ces recherches seront poursuivies, car la physiologie et la médecine légale sont également intéressées à voir cette question décidée par des recherches complètes et irréprochables. (*Note des rédacteurs.*)

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUIN 1848.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	754,19	+13,6		754,29	+15,1		754,35	+14,6		753.71	+10,4		+16,1	+11,9	Couvert.............	N. O.
2	748,60	+12,8		747,00	+15,5		745,51	+16,0		744,19	+11,9		+16,6	+10,2	Couv., qq. goutt. de pl.	S.
3	742,01	+14,4		741,32	+16,2		742,29	+16,2		744,48	+10,7		+19,0	+11,7	Nuageux.............	S. O.
4	748,55	+16,5		748,61	+18,8		749,03	+18,8		751,19	+13,0		+20,1	+ 8,7	Nuageux.............	N. O.
5	752,66	+17,0		751,94	+18,9		750,99	+20,4		750,81	+16,8		+20,5	+ 8,9	Couvert.............	N. O.
6	753,33	+13,7		754,33	+17,3		755,00	+19,5		755,91	+15,0		+19,9	+12,9	Nuageux.............	O. N. O.
7	757,04	+21,3		756,36	+22,4		755,56	+21,6		754,92	+16,3		+23,5	+11,9	Nuageux.............	S. O.
8	754,25	+20,0		753,77	+20,6		753,54	+20,1		754,37	+15,0		+21,9	+11,7	Nuageux.............	N. O.
9	755,64	+16,9		755,10	+20,6		754,36	+19,2		754,08	+15,4		+21,4	+12,7	Très-nuageux........	S. O.
10	751,65	+19,8		750,76	+22,3		749,31	+22,8		749,37	+16,6		+23,6	+13,3	Couvert.............	S. S. E.
11	753,24	+20,1		753,20	+23,2		752,65	+24,0		752,67	+16,0		+25,7	+14,4	Nuageux.............	S. O.
12	750,66	+22,0		748,85	+24,4		747,02	+24,6		746,19	+20,2		+25,8	+13,8	Beau, vapeurs.......	S. O.
13	750,57	+14,5		752,17	+16,7		754,16	+17,2		757,81	+12,2		+19,0	+13,5	Nuageux.............	N. O. fort.
14	760,06	+18,5		759,34	+20,1		758,04	+20,6		755,60	+16,0		+21,8	+ 8,6	Nuageux.............	S. S. E.
15	752,20	+21,2		751,63	+23,6		750,72	+24,6		749,61	+20,2		+25,1	+13,5	Beau	S. E.
16	753,57	+22,0		753,21	+23,8		751,90	+24,4		752,48	+21,9		+25,0	+14,0	Nuageux.............	E. S. E.
17	753,70	+21,8		753,41	+22,0		752,89	+19,0		752,46	+16,0		+22,4	+16,8	Couvert.............	S. O.
18	757,09	+21,0		757,27	+23,1		757,17	+23,5		757,83	+17,2		+24,2	+13,1	Beau, quelq. nuages..	S. O.
19	757,65	+17,7		757,59	+20,0		757,08	+21,0		759,19	+16,0		+21,6	+14,8	Couvert; éclaircies...	O. N. O.
20	759,93	+16,8		759,64	+20,5		758,76	+20,8		758,56	+16,0		+21.1	+12,9	Couvert.............	O. S. O.
21	758,76	+17,0		758,73	+20,7		758,46	+20.5		759,08	+16,4		+21,4	+13,5	Couvert.............	O. S. O.
22	757,46	+11,2		756,36	+23,8		755,22	+23,8		753,77	+19,5		+24,6	+12,2	Couv., qq. éclaircies.	E. S. E.
23	750,49	+22,2		749,92	+23,1		748,11	+25,1		748.44	+18,5		+26,2	+15,5	Couvert.............	E. S. E.
24	751,92	+18,0		752,04	+19,5		751,80	+21,0		753,63	+13,4		+21,8	+14,3	Nuageux.............	S. O. fort.
25	754,36	+16,6		754,67	+18,7		754,47	+20,0		755,36	+17,0		+20.8	+12,0	Très-nuageux........	O.
26	758,40	+15,6		758,76	+20,9		758,53	+20,6		758,64	+17,0		+22,7	+12,4	Couvert.............	O.
27	757,78	+16,6		756,99	+22,0		756,60	+23,0		756,71	+17,5		+23,6	+14,0	Couv., qq. éclaircies.	O. S. O. fort.
28	757,17	+20,7		756,54	+22,8		756,18	+24,4		757,70	+17,4		+24,7	+16,3	Nuageux.............	N. E.
29	755,69	+18,8		754,20	+20,7		753,20	+22,4		753,50	+15,4		+23,2	+13,2	Couv., qq. éclaircies..	S. S. O.
30	752,10	+17,2		751,04	+18,7		749,85	+18,8		747,20	+13,2		+19,3	+11,7	Couvert.............	O. S. O.
1	751,79	+16,6		751,40	+18,8		750,99	+18,9		751,30	+14.1		+20,3	+11,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,87	+19,6		754,63	+21,7		754,04	+22,0		754,24	+17,2		+23,1	+13,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,449
3	755,41	+17,4		754,92	+21,1		754,24	+22,0		754,40	+16,5		+22,8	+13,5	... Moy. du 21 au 30	Terr. 6,035
	754,02	+17,9		753,65	+20,5		753,09	+21,0		753,31	+15,9		+23,1	+12,8	... Moyenne du mois......	+ 18°,0

TABLE DES MATIÈRES,

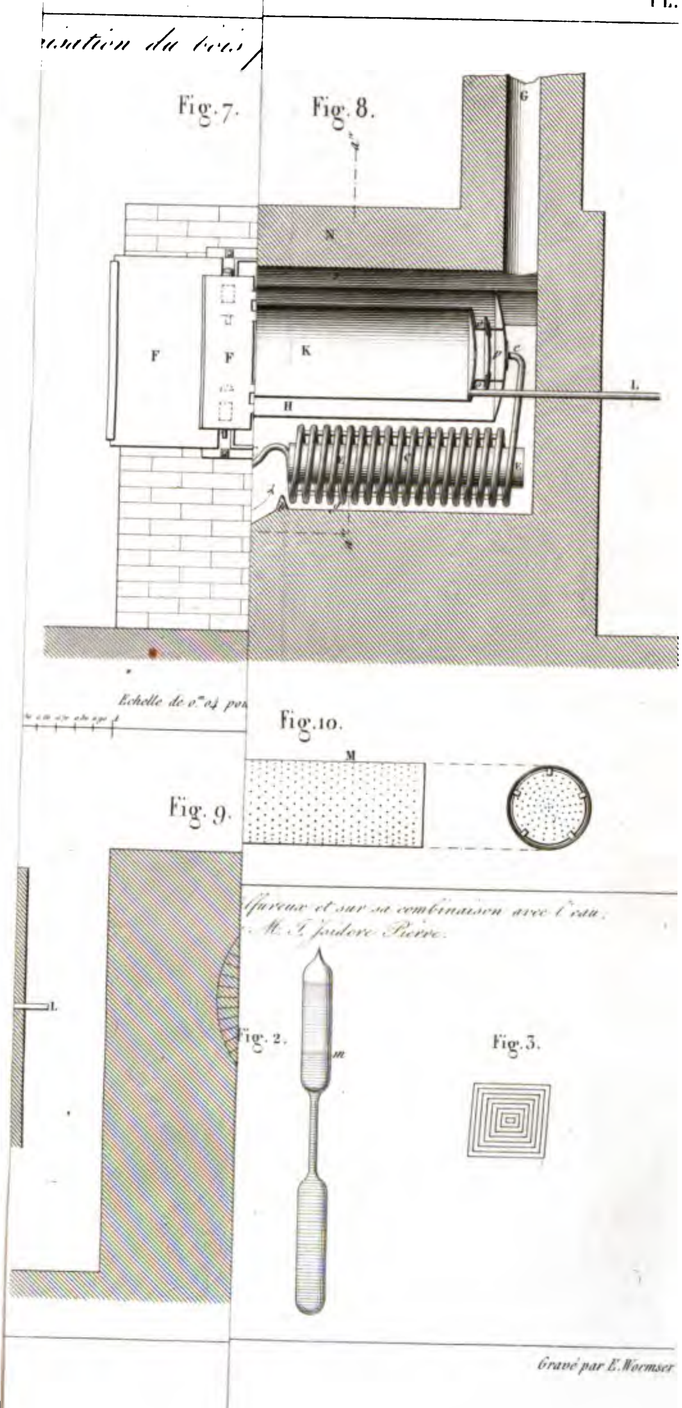
Tome XXIII. (3me Série.)

Pages.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME VINGT-TROISIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



PL.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 10.
Fig. 9.
Fig. 2.
Fig. 3.
Gravé par E. Wormser